

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Eur päisches Pat ntamt

Eur pean Patent Office

Offi ur péen d br v ts



(11)

EP 0 729 969 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
04.09.1996 Patentblatt 1996/36

(21) Anmeldenummer: 96810094.1

(22) Anmeldetag: 16.02.1996

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C07F 17/02, C07B 31/00,  
C01B 33/20, C08F 112/08,  
C08F 110/00, C08F 120/10,  
C08F 136/08, C08F 136/06,  
C08G 69/00, C08G 18/83,  
B01J 21/00, C07B 53/00(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL  
PT SE(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
4002 Basel (CH)

(30) Priorität: 24.02.1995 CH 543/95

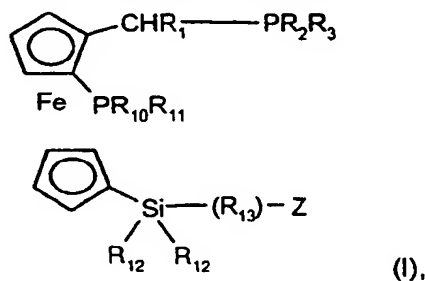
(72) Erfinder: Pugin, Benoît, Dr.  
4142 Münchenstein (CH)

(54) Silylierte Ferrocenyldiphosphine, an anorganische oder polymere organische Träger gebundene silylierte Ferrocenyldiphosphine sowie Metallkomplexe davon, ihre Herstellung und Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft Ferrocenyldiphosphin-Liganden mit einer Silylengruppe, über diese Silylengruppe an anorganische oder polymere organische Träger gebundene Ferrocenyldiphosphine, deren Herstellung sowie deren Metallkomplexe mit Übergangsmetallen wie Rhodium oder Iridium. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser Komplexe zur Hydrierung von organischen Doppel oder Dreifachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen und Kohlenstoff-Heterodoppelbindungen. Die Komplexe eignen sich insbesondere für die enantioselektive Hydrierung unter Verwendung von chiralen Diphosphinen und prochiralen ungesättigten Verbindungen.

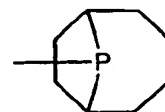
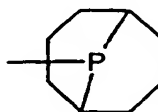
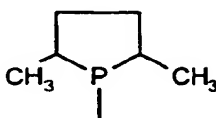
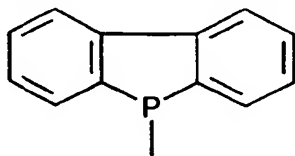
Die Herstellung dieser immobilisierten Ferrocenyldiphosphine ist erst durch die Bereitstellung von entsprechend funktionalisierten Ferrocenyldiphosphinen möglich geworden. Diese Verbindungen und ihre Herstellung sind ebenfalls neu.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher auch Verbindungen der Formel I



worin

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Phenyl oder mit 1 bis 3 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder mit ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, -SiR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, Halogen, -SO<sub>3</sub>M, -CO<sub>2</sub>M, -PO<sub>3</sub>M, -NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, -[<sup>+</sup>NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>R<sub>9</sub>]X<sup>-</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Fluoralkyl ein oder mehrfach substituiertes Phenyl darstellen; oder die Gruppen -PR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> und -PR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> unabhängig voneinander einen Rest der Formel II, IIa, IIb oder IIc



darst llen, und

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen;

EP 0 729 969 A1

EP 0 729 969 A1

$R_7$  und  $R_8$  H,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, Phenyl oder

$R_7$  und  $R_8$  zusammen T trimethylen, Pentamethylen oder 3-Oxa-1,5-Pentylen darstellen,  $R_9$  H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet;

die  $R_{12}$  gleiche oder verschiedene Reste darstellen und unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten oder zusammen  $C_5$ - $C_{12}$ -Alkylen bedeuten und

$R_{13}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen oder Phenylen ist,

M für H oder ein Alkalimetall steht,

$X^-$  das Anion einer einbasischen Säure ist,

Z für Cl,  $NH_2$ ,  $NH$ - $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, oder für eine Gruppe  $-A-CO-NH-R_{14}-Si(R_a)_n(OR_{15})_{3-n}$  steht, wobei

A NH oder N( $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl) ist,

$R_{14}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen bedeutet,

$R_{15}$  für  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl steht,

$R_a$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $OR_{15}$  ist,

n 0, 1 oder 2 ist;

und die Verbindungen der Formel I in Form ihrer Racemate und Diastereomeren oder Gemischen von Diastereomeren vorliegen.

## B hr lbung

Die Erfindung betrifft Ferrocenyldiphosphin-Liganden mit einer Silylengruppe, über diese Silylengruppe an anorganische oder polymere organische Träger gebundene Ferrocenyldiphosphine, deren Herstellung sowie deren Metallkomplexe mit Übergangsmetallen wie Rhodium oder Iridium. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser Komplexe zur Hydrierung von organischen Doppel oder Dreifachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen und Kohlenstoff-Heterodoppelbindungen. Die Komplexe eignen sich insbesondere für die enantioselektive Hydrierung unter Verwendung von chiralen Diphosphinen und prochiralen ungesättigten Verbindungen.

In der EP-A-0 256 982 wird die enantioselektive Hydrierung von Ketiminen zu optisch aktiven sekundären Aminen mit Hilfe von chiralen Dioxolan-Iridiumdiphosphinkomplexen als homogenen Katalysatoren beschrieben. Die teuren Katalysatoren können jedoch nicht oder nur mit aufwendigen Trennmethoden zurückgewonnen werden, was stets mit unerwünschten Verlusten verbunden ist. Darüber hinaus weisen diese Katalysatoren im Verlaufe ihrer Verwendung einen hohen Aktivitätsverlust auf, so dass die Wiederverwendung der zurückgewonnenen homogenen Katalysatoren unmöglich und/oder unwirtschaftlich ist. Es besteht daher ein Bedarf an leicht abtrennbaren und wiederverwendbaren Katalysatoren, deren Aktivität und besonders deren Selektivität bei wiederholtem Gebrauch weitgehend erhalten bleiben.

In der EP-A-0-496 699 und der EP-A-0 496 700 werden Silangruppen enthaltende Dioxolan- und Pyrrolidin-Diphosphine sowie deren Rhodium- oder Iridium-Komplexe beschrieben, die an ein anorganisches Trägermaterial wie zum Beispiel Silikate fixiert werden. Man erhält auf diese Weise bei der Hydrierung eine heterogene Reaktionsmischung, aus der sich nach beendeter Reaktion der anorganisch fixierte Katalysator leicht abtrennen lässt.

Andererseits sind auch polymere Trägermaterialien bekannt geworden, bei denen sich die Diphosphinkomponent an einem copolymerisierbaren Baustein befindet, der dann zusammen mit anderen Monomeren copolymerisiert wird, so dass das Diphosphin oder sein Metallkomplex direkt in der Polymerkette gebunden sind.

K. Achiwa beschreibt in J. Chem. Japan Soc., Chemistry Letters, Seiten 905 bis 908 (1978) Polystyrolcopolymer, deren Benzolreste mit Rhodium komplexierte Pyrrolidin-diphosphin-N-carbonylgruppen enthalten. Die Synthese der Monomeren ist schwierig und die Hydrierung von prochiralen Olefinen mit diesen heterogenen Katalysatoren ist, verglichen mit nicht polymer gebundenen Katalysatoren, mit einer Erniedrigung der Aktivität, der Produktivität und der Enantioselektivität verbunden. Die Pyrrolidin-Diphosphin Liganden sind über eine para-Amid Bindung direkt am Benzolrest des Styrols fixiert, das den einen Teil des Copolymerisats bildet, während der andere Teil des Copolymergerüsts durch Hydroxyethylmethacrylat gebildet wird. Durch diese direkte Bindung an das Polymergrundgerüst ist die Beweglichkeit des Diphosphin-Liganden stark eingeschränkt, was sich negativ auf die katalytischen Eigenschaften auswirken kann.

Ein weiterer Nachteil dieses Fixierungskonzepts besteht darin, dass das Polymer neu aufgebaut werden muss, was aufwendig ist und zu nicht exakt vorhersehbaren Eigenschaften bezüglich Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, Abtrennbarkeit oder Fällbarkeit nach der Hydrierreaktion führt. Ein derartiger Polymeraufbau begünstigt die teilweise Inklusion des katalytisch aktiven Teils und führt somit zu einer weiter reduzierten Aktivität und Produktivität.

W. R. Cullen et. al. beschreiben in J. of Organometallic Chemistry, 333 (1987), 269-280 Ferrocenderivate wie zum Beispiel N,N-Dimethyl-1-(2-diphenylphosphinoferrocenyl)ethylamin, das direkt an eine oxidierte Polystyrol Gruppe gebunden ist. Bei der dort vorgeschlagenen Arbeitsweise werden maximal 20% des eingesetzten Ferrocenderivats an den polymeren Träger gebunden und der Ferrocenyligand wird unspezifisch und unselektiv teilweise über den einen oder den anderen Cyclopentadienylring am Polymer gebunden. Durch die direkte Bindung an das Polymergerüst ist die Beweglichkeit des Phosphinliganden ebenfalls eingeschränkt.

Andererseits lassen sich organische polymere Materialien mit höheren Mengen der katalytisch wirksamen Verbindungen belegen als anorganische Träger, was bedeutet, dass weniger Katalysatormasse für die Hydrierungsreaktion eingesetzt werden muss.

Im Hinblick darauf erscheint es wünschenswert, von Trägermaterialien mit bekannten Eigenschaften auszugehen und diese so mit katalytisch aktiven Verbindungen zu modifizieren, dass die Eigenschaften nur geringfügig verändert werden und keine Inklusionen oder anderweitige Veränderungen am katalytisch aktiven Teil auftreten.

Dabei können je nach Hydrierungsreaktion anorganisch oder organisch gebundene Ferrocenyldiphosphinliganden vorteilhafter sein.

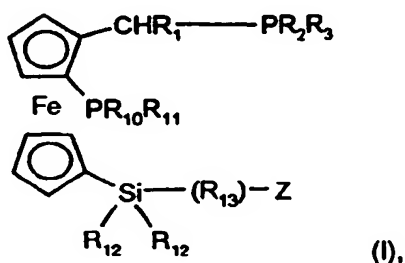
Die zu katalysierende Reaktion lässt sich beispielsweise im Fall polymergebundener Ferrocenyldiphosphinliganden durch die Wahl des Polymeren heterogen oder homogen führen. Das Polymer kann so gewählt und auch nachträglich gezielt so modifiziert werden, dass sich der Katalysator nach der Reaktion leicht abtrennen und wiederverwenden lässt. Die Katalysatoren können mehrmals wiedereingesetzt werden. Durch die Wahl des Polymeren lässt sich der Katalysator optimal an das Reaktionsmedium während des Hydrierungsschritts anpassen und danach vollständig abtrennen, was insbesondere für großtechnisch durchgeföhrt Hydrierungen von Bedeutung ist.

In allen Fällen wird die Rückgewinnung der enthaltenen Edelmetalle erleichtert, wenn der Katalysator nach häufiger Rezyklierung gewechselt werden muss.

Es wurde nun gefunden, dass ausgehend von Ferrocenyldiphosphinen, die einen organischen Rest über eine Silylengruppe an einem Cyclopentadienylring gebunden enthalten, funktionalisierte Ferrocenyldiphosphin-Liganden erhalten werden, die sowohl an anorganischen wie auch an polymeren organischen Trägermaterialien immobilisiert werden können. Die immobilisierten Ferrocenyldiphosphin-Liganden bilden mit Rhodium und Iridium Komplexe, die als hochwirksame Katalysatoren in enantioselektiven Hydrierungen von Kohlenstoff-Kohlenstoff, Kohlenstoff-Stickstoff oder Kohlenstoff-Sauerstoff Doppelbindungen eingesetzt werden können. Die Selektivität und die Gesamtausbeute sind für immobilisierte Systeme überraschend hoch. Die Iridium Katalysatoren sind insbesondere für die Iminhydrierung sehr gut geeignet, da sie die deutlich höchste Aktivität, Selektivität und die höchste Katalysatorproduktivität im Vergleich zu anderen immobilisierten Systemen aufweisen. Die Katalysatoren können leicht aus der Reaktionslösung abgetrennt und wieder eingesetzt werden. Es treten nahezu keine Metallverluste auf. Daher lassen sich mit diesen immobilisierten Katalysatoren insbesondere großtechnische Hydrierungen wirtschaftlich durchführen.

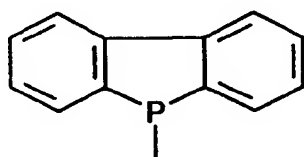
Die Herstellung dieser immobilisierten Ferrocenyldiphosphine ist erst durch die Bereitstellung von entsprechend funktionalisierten Ferrocenyldiphosphinen möglich geworden. Diese Verbindungen und ihre Herstellung sind ebenfalls neu.

Ein Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel I

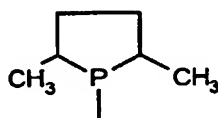


worin

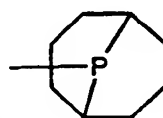
$R_1$  C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Phenyl oder mit 1 bis 3 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet;  
 $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder mit ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, -SiR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, Halogen, -SO<sub>3</sub>M, -CO<sub>2</sub>M, -PO<sub>3</sub>M, -NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, -[<sup>+</sup>NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>R<sub>9</sub>]<sup>-</sup>X<sup>-</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Fluoralkyl ein oder mehrfach substituiertes Phenyl darstellen; oder die Gruppen -PR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> und -PR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> unabhängig voneinander einen Rest der Formel II, IIa, IIb oder IIc



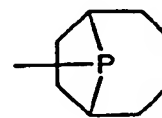
(II).



(IIa).



(IIb).



(IIc)

darstellen, und

$R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen;

$R_7$  und  $R_8$  H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl oder

$R_7$  und  $R_8$  zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxa-1,5-Pentyl darstellen,

$R_9$  H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet;

die  $R_{12}$  gleiche oder verschiedene Reste darstellen und unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten oder zusammen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen bedeuten und

$R_{13}$  C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen oder Phenylen ist,

M für H oder ein Alkalimetall steht,

X<sup>-</sup> das Anion einer einbasischen Säure ist,

Z für Cl, NH<sub>2</sub>, NH-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, oder für eine Gruppe -A-CO-NH-R<sub>14</sub>-Si(R<sub>a</sub>)<sub>n</sub> (OR<sub>15</sub>)<sub>3-n</sub> steht, wobei

A NH oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl) ist,

$R_{14}$  C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl n bedeutet,

$R_{15}$  für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl steht,

$R_a$  C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder OR<sub>15</sub> ist,

n 0, 1 oder 2 ist;

und die Verbindung n der Form I I in Form ihrer Racemate und Diastereomeren oder Gemischen von Diastereomeren vorliegen.

$R_1$  in der Bedeutung von Alkyl ist vorzugsweise linear. Es enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Beispiele für dieses Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl und besonders bevorzugt ist Methyl.

$R_1$  enthält als substituiertes Phenyl bevorzugt 1 oder 2 Substituenten. Alkylsubstituenten können zum Beispiel Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl sein; bevorzugt sind Methyl und Ethyl. Alkoxysubstituenten können zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i- und t-Butoxy sein; bevorzugt sind Methoxy und Ethoxy. In einer Gruppe von Verbindungen der Formel I steht  $R_1$  vorzugsweise für Phenyl oder mit 1 oder 2  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl.

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  in der Bedeutung von Alkyl können linear oder verzweigt sein und sie enthalten bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Beispiele für dieses Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl. Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl. Wenn  $R_2$ ,  $R_3$  und/oder  $R_{10}$  und  $R_{11}$  gleich sind, bedeuten sie als Alkyl besonders bevorzugt i-Propyl oder t-Butyl.

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  in der Bedeutung von Cycloalkyl enthalten bevorzugt 5 bis 8, besonders bevorzugt 5 oder 6 Ring-C-Atome. Beispiele für Cycloalkyl sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl und Cyclo-dodecyl. Bevorzugt sind Cyclopentyl und Cyclohexyl und besonders bevorzugt ist Cyclohexyl.

Das Cycloalkyl kann substituiert sein, zum Beispiel mit 1 bis 3 Alkyl- oder Alkoxy-Substituenten, Beispiele für solche Substituenten sind zuvor angegeben worden. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl sowie Methoxy und Ethoxy. Beispiele für substituiertes Cycloalkyl sind Methyl- und Methoxycyclopentyl und -cyclohexyl.

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  können unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten. In der Bedeutung von substituiertem Phenyl enthalten sie bevorzugt 1, 2, oder 3 Substituenten. Sofern das Phenyl 2 oder 3 Substituenten enthält, können diese gleich oder verschieden sein.

Beispiele für die Substituenten Alkyl und Alkoxy sind zuvor angegeben worden; bevorzugte Alkyl- und Alkoxy-substituenten für Phenyl sind Methyl, Ethyl sowie Methoxy und Ethoxy.

Wenn der Phenyl-Substituent Halogen bedeutet, so handelt es sich bevorzugt um -F, -Cl und -Br.

Wenn der Phenylsubstituent  $C_1$ - $C_5$ -Fluoralkyl bedeutet, handelt es sich um ganz oder teilweise fluoriertes  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl. Beispiele hierfür sind die Stellungsisomeren von Mono- bis Decafluoropentyl, Mono- bis Octafluorbutyl, Mono- bis Hexafluorpropyl, Mono- bis Tetrafluorethyl sowie Mono- und Difluormethyl. Unter den teilweise fluorierten Alkylresten sind solche der Formeln  $-CF_2H$  und  $-CF_2(C_1-C_4\text{-Alkyl})$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt ist ein perfluoriertes Alkyl. Beispiele hierfür sind Perfluoropentyl, Perfluorbutyl, Perfluorpropyl, Perfluorethyl und insbesondere Trifluormethyl. Die mit Fluor substituierten Alkylgruppen sind bevorzugt in den 3-, 4- und 5- Stellungen gebunden.

$R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  können lineares oder verzweigtes Alkyl sein, das bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthält. Beispiele für Alkyl sind zuvor angegeben worden. Bevorzugtes Alkyl ist Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und t-Butyl. Besonders bevorzugt steht der Substituent  $-SiR_4R_5R_6$  für Trimethylsilyl.

Unter den sauren Phenyl-Substituenten  $-SO_3M$ ,  $-CO_2M$  und  $-PO_3M$  ist die Gruppe  $-SO_3M$  bevorzugt. M steht bevorzugt für H, Li, Na und K.

$R_7$  und  $R_8$  enthalten als Alkyl bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Das Alkyl ist bevorzugt linear. Bevorzugte Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl.  $R_9$  stellt als Alkyl bevorzugt Methyl dar.

$X^-$  stellt als Anion einer einbasischen Säure bevorzugt Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> oder das Anion einer Carbonsäure dar, zum Beispiel Formiat, Acetat, Trichloracetat oder Trifluoracetat dar.

Bevorzugte Beispiele für  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  als substituiertes Phenyl sind 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2- oder 4-Ethyl-, 2- oder 4-i-Propyl-, 2- oder 4-t-Butyl-, 2-Methoxy-, 3-Methoxy-, 4-Methoxy-, 2- oder 4-Ethoxy-, 4-Trimethylsilyl-, 2- oder 4-Fluor-, 2,4-Difluor-, 2- oder 4-Chlor-, 2,4-Dichlor-, 2,4-Dimethyl-, 3,5-Dimethyl-, 2-Methoxy-4-methyl-, 3,5-Dimethyl-4-methoxy-, 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)-, 2- oder 4-Amino-, 2- oder 4-Methylamino-, 2- oder 4-(Dimethylamino)-, 2- oder 4- $SO_3H$ -, 2- oder 4- $SO_3Na$ -, 2- oder 4- $[*NH_3Cl]$ -, 3,4,5-Trimethylphen-1-yl, 2,4,6-Trimethylphen-1-yl, 4-Trifluormethylphenyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl)phenyl.

Wenn  $R_2$  und  $R_3$  gleich sind, bedeuten  $R_2$  und  $R_3$  bevorzugt Phenyl, Cyclohexyl, 2- oder 4-Methylphen-1-yl, 2- oder 4-Methoxyphen-1-yl, 2- oder 4-(Dimethylamino)phen-1-yl, 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)phen-1-yl und 3,5-Dimethyl-4-methoxyphen-1-yl.

Wenn  $R_2$  und  $R_3$  verschieden sind, bedeuten  $R_2$  bevorzugt Phenyl und  $R_3$  bevorzugt Cyclohexyl, 2- oder 4-Methylphen-1-yl, 2- oder 4-Methoxyphen-1-yl, 4-(Dimethylamino)phen-1-yl, 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)phen-1-yl, 3,5-Dimethyl-4-methoxyphen-1-yl oder 4-t-Butylphen-1-yl.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten  $R_2$  und  $R_3$  gleiche R<sub>st</sub> und bedeuten Cyclohexyl oder Phenyl.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeuten in Form I I  $R_1$  Methyl und  $R_2$  und  $R_3$  Cyclohexyl oder Phenyl.

Wenn  $R_{10}$  und  $R_{11}$  gleich sind, bedeutet  $R_{10}$  und  $R_{11}$  bevorzugt Cyclohexyl, t-Butyl, 2- oder 4-Methylphenyl, 2- oder 4-Methoxyphenyl, 2- oder 4-(Dimethylamino)phenyl, 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)phenyl und 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl, besonders bevorzugt aber Cyclohexyl, 4-Methylphenyl und t-Butyl.

Wenn  $R_{10}$  und  $R_{11}$  verschieden sind, bedeuten  $R_{10}$  bevorzugt Phenyl und  $R_{11}$  bevorzugt Cyclohexyl, 2- oder 4-Methylphenyl, 2- oder 4-Methoxyphenyl, 4-(Dimethylamino)phenyl, 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)phenyl, 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl oder 4-t-Butylphenyl.

Bei einer besonders bevorzugten Gruppe von Verbindungen der Formel I bedeutet  $R_1$  Methyl und  $R_2$  und  $R_3$  je Cyclohexyl oder Phenyl und  $R_{10}$  und  $R_{11}$  stehen für Phenyl, Cyclohexyl oder t-Butyl.

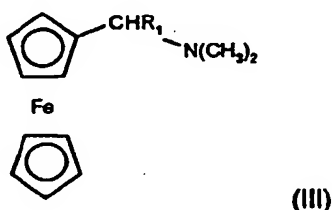
Bevorzugt bedeutet  $R_{12}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl.  $R_{13}$  steht bevorzugt für  $C_3$ - $C_6$  Alkylen, besonders bevorzugt für Propylen.

Bevorzugt bedeutet  $R_{14}$   $C_1$ - $C_6$ -Alkylen.

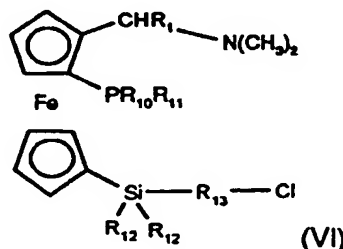
Bevorzugt ist  $R_{15}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl.

Bevorzugt bedeutet  $R_a$   $OR_{15}$ .

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man in einem ersten Schritt

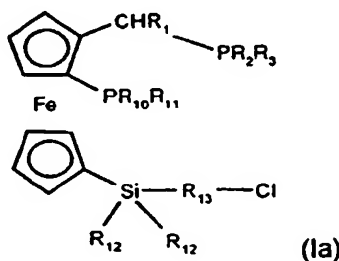


a) Verbindungen der Formel III in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Amin-Komplexbildners für Lithium in bekannter Weise mit Butyl-Lithium lithiiert, anschliessend das Reaktionsprodukt mit einem Gemisch der Verbindungen der Formel IV  $CIPR_{10}R_{11}$  (IV) und V  $ClSi(R_{12})_2-(R_{13})-Cl$  (V) zu Verbindungen der Formel VI



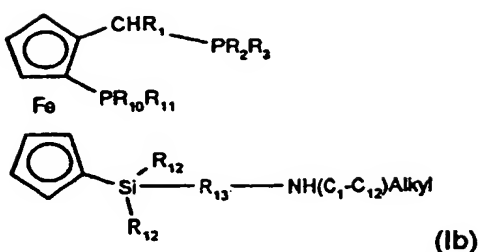
umsetzt; in einem zweiten Schritt

b) Verbindungen der Formel VI in einem organischen Lösungsmittel mit Verbindungen der Formel VII  $HPR_2R_3$  (VII) zu Verbindungen der Formel Ia

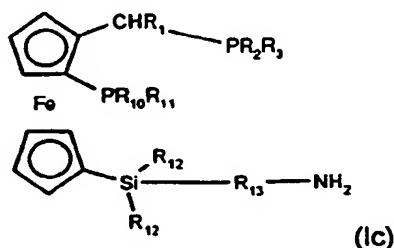


umsetzt;

c) Verbindungen der Formel Ia mit Verbindungen der Formel VIII  $NH_2(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})$  (VIII) zu Verbindungen der Formel Ib



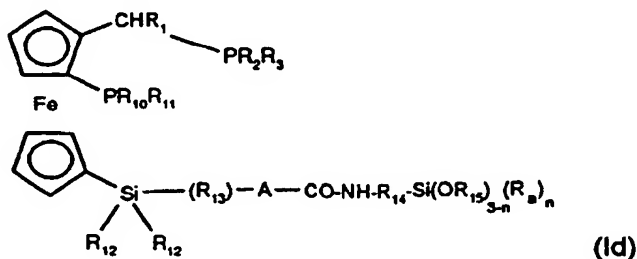
oder Verbindungen der Formel Ia zunächst mit K-Phthalimid und anschliessend mit Hydrazin zu Verbindungen der Formel Ic



umsetzt und gegebenenfalls in einem weiteren Schritt

d) Verbindungen der Formel Ib oder Ic mit

einer Verbindung der Formel IX  $(R_a)_n(R_{15}O)_{3-n}Si-R_{14}-NCO$  (IX) zu Verbindungen der Formel Id



umsetzt, wobei die Reste  $R_a$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ , A und n die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, einschliesslich der bevorzugten Ausführungsformen.

Ein Beispiel für einen Amin Komplexbildner für Li ist N,N,N,N-Tetramethylethylendiamin

Die Verbindungen der Formel III, IV, V, VII, VIII und IX sind bekannt und teilweise im Handel erhältlich. Sie können ansonsten nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formeln VI, Ia, Ib, Ic und Id sind neu, Gegenstand der Erfindung und werden von der Formel I umfasst. Sie stellen wichtige Zwischenverbindungen für an anorganischen oder organischen polymeren Trägermaterialien immobilisierbare Ferrocenyldiphosphine sowie deren Rhodium und Iridium Komplexe dar.

Das Verfahren zur ihrer Herstellung ist insbesondere im Reaktionsschritt a) ebenfalls neu und Gegenstand der Erfindung. Die Reaktionsschritte b), c) und d) stellen Analogieverfahren dar, die beispielsweise für b) in der EP-A-612 758, für d) in der EP-A-496 699 beschrieben sind. Der Schritt c) ist dem Fachmann aus gängigen Lehrbüchern der organischen Chemie bekannt.

Bevorzugt liegt das Gemisch von Verbindungen der Formel IV und V im Reaktionsschritt a) in einem Molverhältnis von 1:10 bis 10:1 vor, besonders bevorzugt von 1:1 bis 10:1.

Bevorzugt wird der Reaktionsschritt a) bei einer Temperatur von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $+70^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, besonders bevorzugt wird das Gemisch der Verbindungen der Formel IV und V bei einer Temperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  zugegeben, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $-15^{\circ}\text{C}$ .

Besonders bevorzugt ist die Verbindung der Formel V im Reaktionsschritt a) 1-(Dimethylchlorsilyl)-3-Chlorpropan.

Der Reaktionsschritt b) ist beispielsweise in der EP-A-612 758 beschrieben. Die Reaktionstemperatur im Schritt b) kann zum Beispiel 20 bis  $150^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt 40 bis  $100^{\circ}\text{C}$  betragen. Als Lösungsmittel eignen sich polare protische



und aprotische Lösungsmittel, die allein oder in Mischung von zwei oder mehreren Lösungsmitteln verwendet werden können. Einige Beispiele für Lösungsmittel sind Alkanole wie zum Beispiel Methanol und Ethanol, und Carbonsäuren wie zum Beispiel Ameisensäure und Essigsäure.

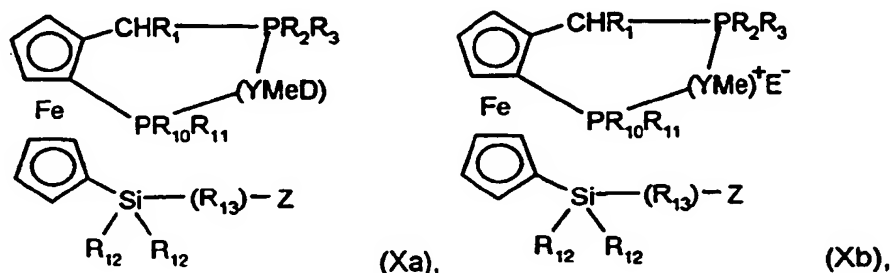
Die Verbindungen der Formel Ia bis Id werden als Racemate, reine Enantiomere oder Gemische von Enantiomeren erhalten. Racemate und Gemische von Enantiomeren können mittels bekannter Methoden in die Stereoisomeren getrennt werden, wobei im allgemeinen chromatographische Methoden bevorzugt werden.

Die Isolierung und Reinigung der Verbindungen der Formel I erfolgt nach an sich bekannten Methoden, zum Beispiel Destillation, Extraktion, Kristallisation und/oder chromatographischen Methoden.

In einer bevorzugten Verfahrensausführung wird im Reaktionsschritt c) Hydrazin als Hydrazinhydrat eingesetzt.

Im weiteren sind die Verfahrensbedingungen in den Beispielen näher ausgeführt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Metallkomplexe der Formel Xa und Xb von Rhodium oder Iridium mit den Verbindungen der Formel I



wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und Z die vorstehend angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben; Y für zwei Monoolefinliganden oder einen Dienliganden steht;

Me Ir oder Rh bedeutet;

D -Cl, -Br, -I darstellt;

$E^-$  das Anion einer Sauerstoffsäure oder Komplexsäure ist.

Bevorzugt sind Metallkomplexe, bei denen Y für 1,5-Hexadien, 1,5-Cyclooctadien oder Norbornadien steht.

Bevorzugt steht in den erfindungsgemässen Metallkomplexen D für -Cl oder -Br.

In den bevorzugten Metallkomplexen steht  $E^-$  für  $ClO_4^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CH_3SO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $B(Phenyl)_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $AsF_6^-$  oder  $SbF_6^-$ .

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Verbindungen der Formel I mit einer Metallverbindung der Formel  $[Me(Y)D]_2$  oder  $Me(Y)_2^+ E^-$  umsetzt, worin Me Rhodium oder Iridium bedeutet und Y, D und  $E^-$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Die Umsetzung wird vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre, zum Beispiel Argon, und zweckmässig bei Temperaturen von 0 bis 40 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur vorgenommen. Vorteilhaft wird ein Lösungsmittel oder Gemisch von Lösungsmitteln mitverwendet, zum Beispiel Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglykolmonomethylether), und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether) oder Gemische davon.

Die Verbindungen der Formel Xa und Xb stellen bereits homogene Katalysatoren dar, die für Hydrierungen von ungesättigten organischen Verbindungen eingesetzt werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind anorganische oder organische polymere Trägermaterialien, an die Ferrocenyldiphosphine gebunden sind, die dadurch gekennzeichnet sind, dass in den 1, 2 - Stellungen des einen Cyclopentadienylrings tertiäre Phosphingruppen gebunden sind, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $CHR_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist und am anderen Cyclopentadienylrest eine Silylengruppe  $-Si(R_{12})_2-R_{13}-A-$  über das Si-Atom gebunden ist, die das eine Ende einer organischen Brückengruppe bildet und an deren anderem Ende der anorganische oder polymere organische Träger über die Gruppe A direkt oder über eine zusätzlich weitere Gruppe gebunden ist, wobei die Reste A,  $R_{12}$  und  $R_{13}$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

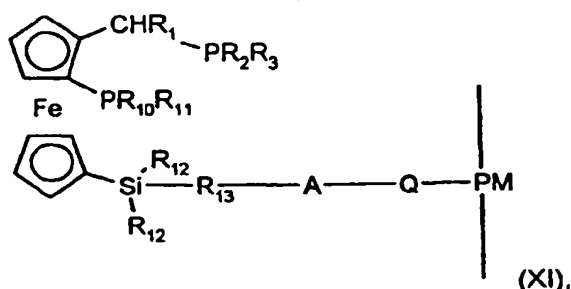
Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Trägermaterialien, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Ferrocenyldiphosphin, das in den 1, 2 - Stellungen des einen Cyclopentadienylrings tertiäre Phosphingruppen gebunden enthält, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $CHR_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist und am anderen Cyclopentadienylrest eine Silylengruppe  $-Si(R_{12})_2-R_{13}-A-$  über das Si-Atom gebunden enthält, mit der  $-Si(R_{12})_2-R_{13}-A-$  Gruppe

a) direkt mit den eine kovalente Bindung bildenden Gruppen eines anorganischen oder polymeren organischen Trägermaterials umgesetzt; oder

b) die Gruppe  $-\text{Si}(\text{R}_{12})_2-\text{R}_{13}-\text{A}-$  zunächst mit einer difunktionellen Brückengruppe umgesetzt und diese dann mit den eine kovalente Bindung bildenden Gruppen eines anorganischen oder polymeren organischen Trägermaterials umgesetzt.

Der Begriff tertiäre Phosphingruppe bezeichnet ein mit 3 Kohlenstoffatomen verbundenes Phosphoratom wie es zum Beispiel in H. Beyer Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Leipzig, Ausgabe 1968 auf Seite 138 definiert ist.

Eine bevorzugte Gruppe wird durch ein polymeres organisches Material mit wiederkehrenden Strukturelementen der Formel XI gebildet



worin

A,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  und  $\text{R}_{13}$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben; Q eine von einem Diisocyanat gebildete Brückengruppe bedeutet;

PM der Rest eines polymerbildenden Monomeren ist, welches direkt oder in einer Seitenkette eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundäramingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält, die über eine von einem Diisocyanat gebildete Brückengruppe Q an das Diphosphin gebunden ist.

Die Diphosphinreste der Formel I können als Enantiomergemische vorliegen, bevorzugt sind Polymere die Reste der Formeln in Form der optisch aktiven R,R-, S,S-, R,S- oder S,R-Isomeren, bezogen auf die Stellung der Phosphin-Gruppen enthalten.

Die Wahl des Diisocyanats zur Bildung der Brückengruppe Q ist an sich unkritisch. Insbesondere kann die Brückengruppe Q durch wenigstens 2 C-Atome gebildet werden. Geeignete und großtechnisch verfügbare Diisocyanate sind beispielsweise in Houben Weyl, Makromolekulare Stoffe, Band E 20, Seiten 1587 bis 1583 Ausgabe 1987 beschrieben.

Bevorzugt sind Diisocyanate, deren Brückengruppe Q durch ein lineares oder verzweigtes unsubstituiertes oder ein oder mehrfach mit  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkoxy substituiertes aliphatisches  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder mit  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkoxy ein oder mehrfach substituiertes  $\text{C}_3-\text{C}_8$ -Cycloalkyl oder Heterocycloalkyl, mit unsubstituiertem oder mit  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkoxy substituiertem  $\text{C}_3-\text{C}_8$  Cycloalkyl oder Heterocycloalkyl unterbrochenes lineares oder verzweigtes unsubstituiertes oder mit  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkoxy substituiertes aliphatisches  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder mit  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkoxy ein oder mehrfach substituiertes Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$  Heteroaryl, durch Phenyl, Naphthyl oder  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$  Heteroaryl unterbrochenes lineares oder verzweigtes unsubstituiertes oder mit  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkoxy substituiertes aliphatisches  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -Alkyl gebildet wird.

Heterocycloalkyl bedeutet z. B. Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Oxazolidin, Dioxolan, oder eine Isocyanursäure-triestergruppe.

Heteroaryl bedeutet beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Pyrrol, Furan, Imidazol, Pyrazol oder Triazin.

Besonders bevorzugte Diisocyanate sind 1,6-Bis-[isocyanat]-hexan, 5-Isocyanat-3-(isocyanatmethyl)-1,1,3-trimethylcyclohexan, 1,3-Bis-[5-isocyanat-1,3,3-trimethyl-phenyl]-2,4-dioxo-1,3-diazetidin, 3,6-Bis-[9-isocyanat-nonyl]-4,5-di-(1-heptenyl)-cyclohexan, Bis-[4-isocyanat-cyclohexyl]-methan, trans-1,4-Bis-[isocyanat]-cyclohexan, 1,3-Bis-[isocyanatmethyl]-benzol, 1,3-Bis-[1-isocyanat-1-methyl-ethyl]-benzol, 1,4-Bis-[2-isocyanatethyl]-cyclohexan, 1,3-Bis-[isocyanatmethyl]-cyclohexan, 1,4-Bis-[1-isocyanat-1-methylethyl]-benzol, Bis-[isocyanat]-isododecylbenzol, 1,4-Bis-[isocyanat]-benzol, 2,4-Bis[isocyanat]-toluol, 2,6-Bis-[isocyanat]-toluol, 2,4-/2,6-Bis-[isocyanat]-toluol, 2-Ethyl-1,2,3-tris-[3-isocyanat-4-methyl-anilinocarbonyloxy]-propan, N,N'-Bis-[3-isocyanat-4-methylphenyl]-harnstoff, 1,4-Bis-[3-isocyanat-4-methylphenyl]-2,4-dioxo-1,3-diazetidin, 1,3,5-Tris-[3-isocyanat-4-methylphenyl]-2,4,6-trioxohexahydro-1,3,5-tetrazin, 1,3-Bis-[3-isocyanat-4-methylphenyl]-2,4,5-trioximidazolidin, Bis-[2-isocyanatphenyl]-me-

than, (2-Isocyanat-phenyl)-(4-isocyanat-phenyl)-methan, Bis-[4-isocyanat-phenyl]-methan, 2,4-Bis-[4-isocyanat-phenyl]-1-isocyanatbenzol, [4-Isocyanat-3-(4-isocyanat-benzyl)-phenyl]-[2-isocyanat-5-(4-isocyanat-benzyl)-phenyl]-methan, Tris-[4-isocyanat-phenyl]-methan, 1,5-Bis[isocyanat]-naphthalin, oder 4,4'-Bis[isocyanat]-3,3'-dimethyl-biphenyl.

Ganz besonders bevorzugte Diisocyanate sind 1,6-Bis-[isocyanat]-hexan, 5-Isocyanat-3-(isocyanatmethyl)-1,1,3-trimethylcyclohexan, 2,4-Bis-[isocyanat]-toluol, 2,6-Bis-[isocyanat]-toluol, 2,4-/2,6-Bis-[isocyanat]-toluol oder Bis-[4-isocyanat-phenyl]-methan.

Bei den erfindungsgemässen Polymeren kann es sich um unvernetzte thermoplastische, vernetzte oder strukturierte vernetzte Polymere handeln.

Die Polymeren können entweder Polymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren sein, wie zum Beispiel Polyolefine, Polyacrylate, Polyisoprene, Polybutadien, Polystyrol, Polyphenylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid oder Polyallylverbindungen. Es kann sich um Polyadditionsverbindungen handeln wie zum Beispiel Polyurethane oder Polyether. Als polykondensierte Produkte sind Polyester oder Polyamide zu nennen.

Wenn die Polymeren im wesentlichen unvernetzt sind (Thermoplaste), kann es sich um in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere handeln. Teilvernetzte Polymere sind in organischen Lösungsmitteln meistens nur quellbar und bei hochvernetzten Polymeren kann es sich um unlösliche und vorteilhaft poröse Materialien handeln.

Vernetzte Polymere (Duroplaste) können Phenol-Aldehydharze zum Beispiel in Form von käuflichen Bakeliten®, Harnstoff- oder Melamin-Formaldehydharze, vernetzte Polyurethane oder vernetzte Epoxidharze sein.

Als Vernetzungskomponente für Epoxidharze eignen sich insbesondere Di- oder Triamine. Möglich sind auch vernetzte Polymere auf Basis Triglycidylisocyanurat.

Es kommen auch zum Beispiel ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen ableiten, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel in Frage.

Ebenso möglich sind vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

Eine weitere Gruppe bilden Alkydharze, Polyesterharze und Acrylharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

Bei den vernetzten Systemen sind solche aus olefinische ungesättigten Monomeren bevorzugt, Beispiele sind Polyacrylate, Polyolefine oder Polystyrol. Die Vernetzungskomponente ist ebenfalls olefinisch ungesättigt. Ein Beispiel ist mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol.

Beispiele für lineare, in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere sind nachfolgend angegeben.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Polymeren sind an sich bekannt, teilweise käuflich oder sie können mit bekannten Polymerisationsverfahren oder durch nachträgliche Modifikation von Polymeren hergestellt werden.

Bevorzugt sind am Polymeraufbau die hydroxyl-, primär- oder sekundäraminfunktionellen Monomeren von 1 bis 100 Molprozent, besonders bevorzugt von 5 bis 100 Molprozent und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 100 Molprozent beteiligt, wenn es sich um lösliche oder quellbare Polymere handelt, bei denen die funktionelle Gruppe bereits vorhanden ist.

Handelt es sich um vernetzte Polymere, die nachträglich funktionalisiert werden so sind bevorzugt 1 bis 50 Molprozent, besonders bevorzugt 1-20 Molprozent hydroxyl-, primär- oder sekundäraminfunktionelle Gruppen vorhanden, wobei sich die Molprozentangaben auf das mehrheitlich das Polymere bildende Monomer bezieht.

Die erfindungsgemässe Beladung des Polymeren mit Ferrocenyldiphosphinen liegt bevorzugt zwischen 1 und 100 Mol-%, besonderes bevorzugt zwischen 5 und 50 Mol-%, bezogen auf die verfügbaren Hydroxyl-, Primär- oder Sekundäramingruppe des Polymeren.

Bevorzugt werden die das Polymer bildenden Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, p-Methylstyrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, von denen mindestens eines eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundäramingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält.

Es können weitere Comonomere vorhanden sein, die Copolymere mit Styrolderivaten bilden, wie zum Beispiel Styrol, p-Methylstyrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, Butadien, Maleinsäureanhydrid, Acrylate oder Methacrylate sowie Ethylen, Propylen oder Butylen. Es liegen dann Copolymere von z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

Ebenfalls in Frage kommen Pfropfcopolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymeren, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethyl n-Propyl n-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren.

Bevorzugt sind die Comonomeren von Di n n oder Acrylderivat n, wi z.B. Butadi n, Acrylnitril, Alkylm thacrylat, Butadien-Alkylacrylat und -M thacrylat, Mal insäureanhydrid, Acrylnitril-Methylacrylat, die statistische od r Block-Co-polymere bilden.

Eine andere bevorzugte Gruppe von Polymeren wird von Monomeren gebildet, die sich von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren, deren Estern oder Amiden, von denen Strukturelemente eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär- Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthalten, ableiten.

Besonders bevorzugt sind die Monomeren aus der Gruppe der Acrylate und deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestem, Methacrylate und deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestem, Acrylamid und Acrylnitril, von denen Strukturelemente eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär- Amingruppe als funktionelle Gruppe in der Ester- oder Amidgruppe gebunden enthalten.

Es können auch weitere Copolymere bildende Comonomere vorhanden sein, die sich von olefinisch ungesättigten Monomeren ableiten, und die statistische Polymere oder Block-Copolymere bilden. Geeignete Comonomere sind Acrylate und deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestem, Methacrylate und deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestem, Acrylamid und Acrylnitril sowie Butadien, Vinylchlorid oder Vinylfluorid.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Polymerer werden von Monomeren gebildet, die Vinylalkohol als Homopolymer oder Vinylalkohol als Copolymer mit Vinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Vinylbutyral, Allylphthalat, Allylmelamin enthalten.

Ebenfalls bevorzugte Polymere werden gebildet aus Phenol und einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aldehyd, besonders bevorzugt aus Phenol und Formaldehyd. Die Polymeren sind als Phenol-Formaldehydharze, insbesondere als Novolake bekannt und im Handel erhältlich.

Eine andere bevorzugte Gruppe von Polymeren leitet sich von Bisglycidylethern und Diolen ab. Es handelt sich dabei um hydroxyfunktionelle Polyether, die zum Beispiel aus Bisglycidylethern und Bisphenol A hergestellt werden. Die Polyepoxide können aus Diepoxid Comonomeren mit bevorzugt 6 bis 40 und besonders bevorzugt 8 bis 30 C-Atomen, und Diolen als Comonomeren mit bevorzugt 2 bis 200 und besonders bevorzugt 2 bis 50 C-Atomen aufgebaut sein. Eine bevorzugte, davon abgeleitete Gruppe wird aus Monomeren gebildet, die ein Polymeres aus cyclischen C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Ethern oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenglykolen mit Bisglycidylethern aufbauen. Die Bisglycidylether können aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein.

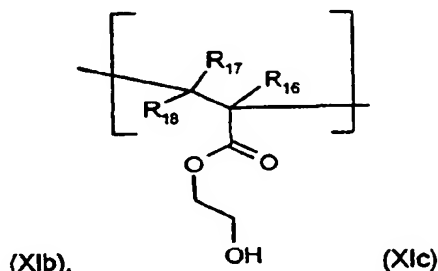
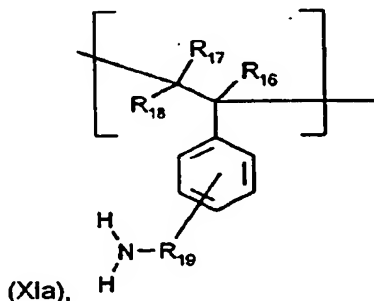
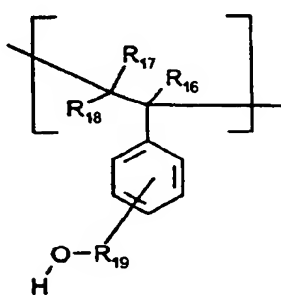
Weitere bevorzugte Polymere mit Hydroxylgruppen als funktionellen Gruppen sind Polysaccharide.

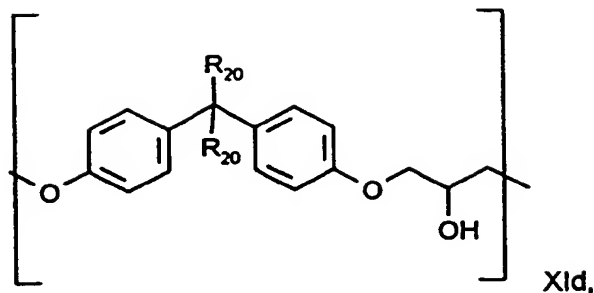
Besonders bevorzugt sind partielle Celluloseacetate, -propionate oder -butyrate, partielle Celluloseether, Stärke, Chitin, und Chitosan.

Weitere Polymere leiten sich ab von Polymeren mit reduzierbaren Gruppen wie zum Beispiel Nitril-Gruppen, Keton-Gruppen, Carbonsäureester und Carbonsäureamide.

Es können auch im Reaktionsmedium unlösliche Polymere verwendet werden, die durch ein chemisches oder physikalisches Verfahren an der Oberfläche mit Hydroxyl oder Amingruppen funktionalisiert werden. Beispielsweise können teilweise ungesättigte Polymere durch Oxidation, z. B. mit Wasserstoffperoxid, oberflächlich mit Hydroxylgruppen versehen werden. Eine andere Möglichkeit ist die Plasmabehandlung in zum Beispiel einer Sauerstoffatmosphäre, Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre. Bevorzugt liegen die Polymeren als Pulver vor. Insbesondere ist unter diesen Trägermaterialien Polystyrol bevorzugt, das nachträglich nach bekannten Methoden mit Hydroxyl-, Amino- oder Hydroxymethyl-Gruppen funktionalisiert ist.

Besonders bevorzugt sind Polymere mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren einer Verbindung der Formel Xla, Xlb Xlc oder Xld





worin  $R_{19}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkylen und

$R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  und  $R_{20}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind.

Bevorzugt weisen die polymeren organische Materialien ein Molekulargewicht von 5000 bis 5 000 000 Dalton auf, besonders bevorzugt von 50 000 bis 1 000 000 Dalton.

Eine bevorzugte Untergruppe von polymeren organischen Materialien sind hochvernetztes makroporöses Polystyrol oder Polyacrylat.

Die Partikelgrösse der polymeren organischen Materialien beträgt bevorzugt 10  $\mu m$  bis 2000  $\mu m$ .

Bevorzugt weisen die hochvernetzten polymeren organischen Materialien eine spezifische Oberfläche 20  $m^2/g$  bis 1000  $m^2/g$  auf, besonders bevorzugt 50  $m^2/g$  bis 500  $m^2/g$  bestimmt nach der BET-Methode.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen polymeren Trägermaterials, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Polymere mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren, welches direkt im Polymerrückgrat oder in einer Seitenkette eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär- Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält,

A) in einem ersten Schritt mit einem eine Brückengruppe Q bildenden Diisocyanat in einem inerten organischen Lösungsmittel ganz oder teilweise umgesetzt und das Produkt in einem zweiten Schritt mit einem Diphosphin, das in den 1, 2 - Stellungen des einen Cyclopentadienylrings tertiäre Phosphingruppen gebunden enthält, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $CHR_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist und am anderen Cyclopentadienylrest eine Silylengruppe  $-Si(R_{12})_2-R_{13}-A-$  gebunden enthält, umgesetzt; oder

B) in einem ersten Schritt ein Diphosphin, das in den 1, 2 - Stellungen des einen Cyclopentadienylrings tertiäre Phosphingruppen gebunden enthält, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $CHR_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist und am anderen Cyclopentadienylring eine Silylengruppe  $-Si(R_{12})_2-R_{13}-A-$  gebunden enthält ganz oder teilweise mit einem eine Brückengruppe Q bildenden Diisocyanat in einem inerten organischen Lösungsmittel umgesetzt und das Produkt in einem zweiten Schritt mit einem Polymeren mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren, welches eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär- Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält, ganz oder teilweise umgesetzt, wobei die Reste A,  $R_{12}$  und  $R_{13}$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben und

C) gegebenenfalls noch freie Isocyanatgruppen mit einem  $C_2$ - $C_{24}$ -Diol oder  $C_2$ - $C_{24}$ -Diamin vernetzt oder mit einem  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkohol oder  $C_2$ - $C_{12}$ -Amin abreagiert.

Auf diese Weise lässt sich das Polymer nachträglich noch in seinen Eigenschaften gezielt verändern.

Eine weitere Verfahrensvariante zur Herstellung des erfindungsgemässen polymeren Trägermaterials ist, dadurch gekennzeichnet, dass man Polymere mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren, welches eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär- Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält

A) in einem ersten Schritt mit einem eine Brückengruppe Q bildenden Diisocyanat in einem inerten organischen Lösungsmittel ganz oder teilweise umgesetzt und das Produkt in einem zweiten Schritt mit einem Diphosphin, das in den 1, 2 - Stellungen des einen Cyclopentadienylrings tertiäre Phosphingruppen gebunden enthält, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $CHR_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist und am anderen Cyclopentadienylring eine Silylengruppe  $-Si(R_{12})_2-R_{13}-A-$  gebunden enthält ganz oder teilweise umgesetzt und die noch freien Isocyanatgruppen mit einem aliphatischen  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkohol oder  $C_2$ - $C_{12}$ -Amin reagieren lässt.

Eine ebenfalls geeignete Verfahrensführung zur Herstellung des erfindungsgemässen polymeren Trägermaterials ist, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymere mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren, welches eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär- Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält

A) in einem ersten Schritt mit einem eine Brückengruppe Q bildenden Diisocyanat in einem inerten organischen Lösungsmittel

5sungsmittel I ganz oder teilweise umgesetzt und das Produkt in einem zweiten Schritt mit einem Diphosphin, das in den 1, 2-Stellung eines Cyclopentadienylrings zwei Phosphingruppen gebunden enthält, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $\text{CHR}_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist und am anderen Cyclopentadienylring eine Silylengruppe  $-\text{Si}(\text{R}_{12})_2-\text{R}_{13}-\text{A}-$  gebunden enthält ganz oder teilweise umgesetzt und die noch freien Isocyanatgruppen mit einem aliphatischen  $\text{C}_2-\text{C}_{24}$ -Diol oder  $\text{C}_2-\text{C}_{24}$ -Diamin vernetzt.

Werden derart vernetzte Polymere hergestellt, so werden bevorzugt 0,01 bis 10 Molprozent der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen vernetzt.

Die Verfahren werden bevorzugt in einem polaren oder unpolaren aprotischen Lösungsmittel durchgeführt, besonders bevorzugt ist als Lösungsmittel ein halogenierter Kohlenwasserstoff, ein Ester, ein Keton, ein Säureamid, ein Ether, Dimethylsulfoxid oder unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Xylol, Toluol, Benzol, Chlor-Benzol.

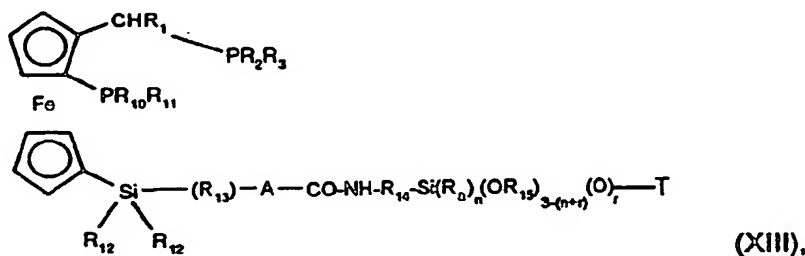
Die Umsetzung der eine Brückengruppe Q bildenden Diisocyanate mit den Amin oder Hydroxylgruppen des Polymers und des Diphosphins kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, zum Beispiel  $30^\circ$  bis  $100^\circ \text{C}$  nach in der Literatur bekannten Methoden erfolgen.

Die nachträgliche Einführung beispielsweise einer Hydroxy-Gruppe in hochvernetztes Polystyrol kann nach bekannten Verfahren durchgeführt werden. Es wird zunächst wie in J. Mol. Catal. 51 (1989), 13-27 beschrieben chloromethyliert und anschliessend nach der von J. M. Frechet et al. in Polymer, 20 (1979) 675-680 angegebenen Methode verseift.

Die nachträgliche Modifizierung kann auch in Masse durchgeführt werden, beispielsweise mit Plasmaverfahren. Auch chemische Verfahren in Lösung oder in Emulsion sind möglich.

Unlösliche Polymere werden zuvor nach bekannten Verfahren gemahlen und auf die gewünschte Korngrösse eingestellt.

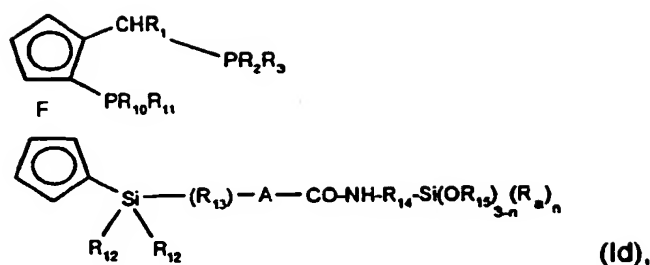
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein festes anorganisches Material, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es an der Oberfläche gebundene Ferrocenyldiphosphinliganden der Formel XIII aufweist



35 worin  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}, \text{R}_{14}, \text{R}_{15}, \text{A}$  und  $n$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben und  $\text{T}$  ein festes anorganisches Trägermaterial darstellt; wobei  
wenn  $n$  0 ist,  $r$  für 1, 2 oder 3 steht,  
wenn  $n$  1 ist,  $r$  für 1 oder 2 steht, und  
40 wenn  $n$  2 ist,  $r$  für 1 steht.

Bei dem festen Trägermaterial  $\text{T}$  kann es sich um Silikate und Halbmetall- oder Metalloxide sowie um Gläser handeln, die bevorzugt als Pulver mit mittleren Teilchendurchmessern von 10 nm bis 2000  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 10 nm bis 1000  $\mu\text{m}$  und insbesondere bevorzugt 10 nm bis 500  $\mu\text{m}$  vorliegen. Es kann sich sowohl um kompakte als auch poröse Teilchen handeln. Poröse Teilchen weisen bevorzugt hohe innere Oberflächen auf, zum Beispiel 1 bis 1200  $\text{m}^2$ , bevorzugt 30 bis 600  $\text{m}^2$ . Beispiele für Oxide und Silikate sind  $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{MgO}, \text{NiO}, \text{WO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3$ , Silikagele, Tone und Zeolithe. Bevorzugte Trägermaterialien sind Silicagele, Aluminiumoxid, Titanoxid oder Glas und deren Gemische. Ein Beispiel für Gläser als Trägermaterial ist "Controlled Pore Glass", das käuflich ist.

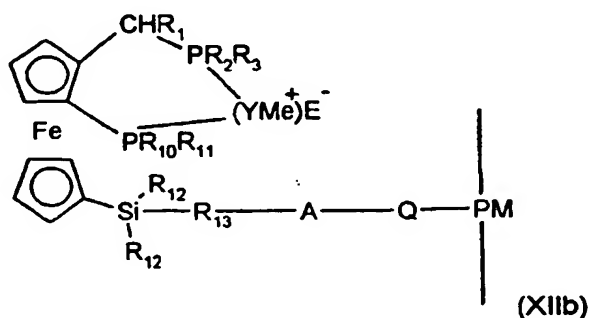
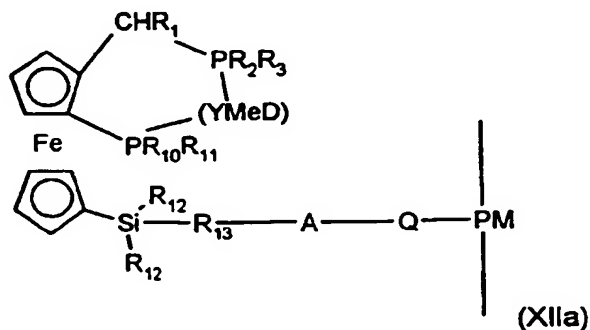
Die Materialien der Formel XIII können durch analoge Reaktionsführung wie in der EP-A-0 496 699 beschrieben, hergestellt werden, indem man Verbindungen der Formel Id



worin  $R_a$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $A$  und  $n$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem festen anorganischen Trägermaterial  $T$  reagieren lässt, wobei vorteilhaft unter Inertgas, zum Beispiel Argon und bei einer Temperatur von 40 bis 180 °C gearbeitet wird. Zweckmässig wird das feste Material in einem Reaktionsgefäß vorgelegt, eine Lösung der Verbindung der Formel Id zugegeben und die Mischung bei erhöhter Temperatur, zum Beispiel 50 bis 110 °C gerührt. Geeignete Lösungsmittel sind zuvor erwähnt worden, besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Toluol und Xylol. Zur Isolierung kann entweder abdekantiert, abzentrifugiert oder filtriert werden. Der Rückstand kann durch Waschen mit einem Alkanol gereinigt und dann im Hochvakuum getrocknet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Rhodium oder Iridium Metallkomplexe von anorganischen oder organischen polymeren Trägermaterialien, an die Ferrocenyldiphosphine gebunden sind, die dadurch gekennzeichnet sind, dass in den 1, 2 - Stellungen des einen Cyclopentadienylrings tertiäre Phosphingruppen gebunden sind, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $CHR_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist und am anderen Cyclopentadienylrest eine Silylengruppe  $-Si(R_{12})_2-R_{13}-A-$  über das Si-Atom gebunden ist, die das eine Ende einer organischen Brückengruppe bildet und an deren anderem Ende der anorganische oder polymere organische Träger über die Gruppe  $A$  direkt oder über eine zusätzliche weitere Gruppe gebunden ist, wobei die Reste  $A$ ,  $R_{12}$  und  $R_{13}$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Metallkomplexe von Rhodium oder Iridium mit dem polymeren organischen Material der Formel XIIa oder XIIb,



worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $Q$ ,  $PM$ ,  $Y$ ,  $Me$ ,  $D$  und  $E^-$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

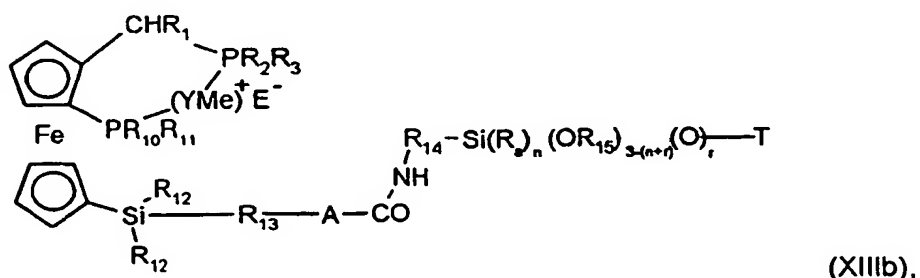
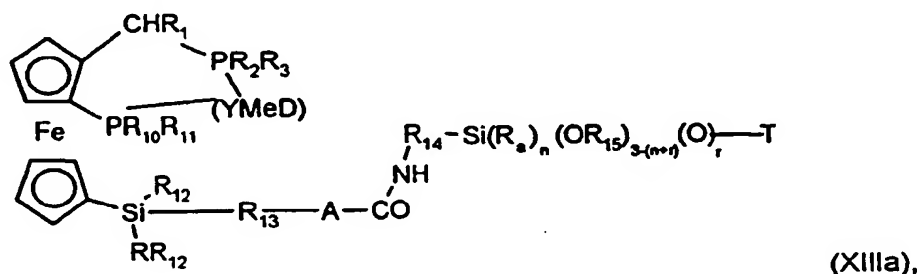
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen mit dem polymeren Trägermaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Verbindungen der Formel XI mit einer Metallverbindung der Formel  $[M(Y)_2]_2$  oder  $M(Y)_2^+ E^-$  umsetzt, worin M Rhodium oder Iridium bedeutet und Y, D und E die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

Die Umsetzung wird vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre, zum Beispiel Argon, und zweckmässig bei Temperaturen von 0 bis 40 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur vorgenommen, wenn es sich um lösliche polymer gebundene Diphosphine handelt. Vorteilhaft wird ein Lösungsmittel oder Gemisch von Lösungsmitteln mitverwendet, zum Beispiel Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglykolmonomethylether), und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether) oder Gemische davon.

Eine vorberechnete Menge dieser Katalysator-Lösung kann direkt für eine Hydrierreaktion verwendet werden. Durch Eindampfen des Lösungsmittels oder durch Zugabe eines Lösungsmittels, in welchem das Polymere unlöslich ist, kann der polymergebundene Katalysator auch in fester Form isoliert werden.

Es ist auch möglich den Katalysator direkt in der Hydrierlösung in situ herzustellen. Im Fall unlöslicher, teilweise oder hochvernetzter polymer gebundener Diphosphine löst man zunächst die Metallverbindungen der Formel  $[Me(Y)_2]_2$  oder  $Me(Y)_2^+ A^-$  in einem Lösungsmittel und gibt diese Lösung zu dem gelösten oder aufgeschlämten Material. Hierbei können die zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen angewendet werden. Das erfindungsgemässe Polymer kann entweder direkt verwendet werden oder durch Filtration isoliert und durch Waschen mit den zuvor erwähnten Lösungsmitteln gereinigt und im Vakuum getrocknet werden.

Ein anderer bevorzugter Gegenstand der Erfindung betrifft Rhodium- oder Iridiumkomplexe der Formel XIIIa und XIIIb des festen anorganischen Materials der Formel XIII



worin A, R<sub>a</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, Y, Me, D, E, r, n und T die vorstehend angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Es können die für die Herstellung von Metallkomplexen mit polymerem Trägermaterial beschriebenen Reaktionsbedingungen verwendet werden.

Die Umsetzung wird vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre, zum Beispiel Argon, und zweckmässig bei Temperaturen von 0 bis 40 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur vorgenommen. Vorteilhaft wird ein Lösungsmittel oder Gemisch von Lösungsmitteln mitverwendet, zum Beispiel Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglykolmonomethylether), und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether) oder Gemische davon.

Die erfindungsgemässen anorganischen Metallkomplexe können auch vorin der Hydrierung in situ hergestellt und dann direkt als Hydriertkatalysatoren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen organischen polymeren und anorganischen Metallkomplexe eignen sich hervorragend als Katalysatoren zur Hydrierung von organischen Doppel und Dreifachbindungen. Beispiel sind Verbindungen die die



Gruppen C=C, C=N, C=O, C=C-N oder C=C-O enthalten (siehe zum Beispiel K. E. König, The Applicability of Asymmetric Homogeneous Catalysis, in James D. Morrison (ed.), Asymmetric Synthesis, Vol. 5, Academic Press, 1985). Insbesondere sind die erfindungsgemässen organischen polymeren und anorganischen Metallkomplexe für die enantioselektive Hydrierung von Verbindungen mit prochiralen Kohlenstoff- und Kohlenstoff-/Heteroatomdoppelbindungen, geeignet. Beispiele für solche Verbindungen sind prochirale Alkene, Imine und Ketone. Die erfindungsgemässen Katalysatoren können nach der Reaktion in einfacher Weise, zum Beispiel durch Dekantieren, Zentrifugieren oder Filtration, praktisch vollständig vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemässen Metallkomplexe von Rhodium oder Iridium als heterogene oder homogene Katalysatoren zur asymmetrischen Hydrierung von prochiralen Verbindungen mit Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-/Heteroatomdoppelbindungen.

Bevorzugt werden die Metallkomplexe zur asymmetrischen Hydrierung von prochiralen Verbindungen mit Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-/Heteroatomdoppelbindungen verwendet, insbesondere die Ir-Komplexe zur Hydrierung unsymmetrischen Ketiminen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur asymmetrischen Hydrierung von Verbindungen mit Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-/Heteroatomdoppelbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Verbindungen bei einer Temperatur von -20 bis 80 °C und einem Wasserstoffdruck von  $10^5$  bis  $2 \times 10^7$  Pa in Gegenwart katalytischer Mengen eines oder mehrerer erfindungsgemässer Metallkomplexe der Formel XIIa, XIIb, XIIIa und XIIIb umsetzt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung

Allgemeine Verfahrensmassnahmen bei den Synthesen:

Falls nicht anders erwähnt werden alle Reaktionen unter Inertgas und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Säulenchromatographie wird jeweils Kieselgel 60 der Fa. Merck verwendet.

In der experimentellen Beschreibung verwendete Abkürzungen:

TMEDA: N,N,N,N-Tetramethyläthylendiamin

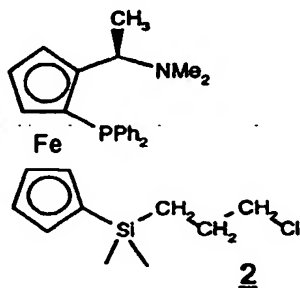
BPPFA: N,N-Dimethyl-1-[1',2-bis(diphenylphosphin)ferrocenyl]ethylamin

DMF: N,N-Dimethylformamid

COD: 1,5-Cyclooctadien

Synthese der Zwischenprodukte

Beispiel A1 Synthese von (R)-N,N-dimethyl-1-[1-(1"-dimethylsilyl-3"-chloropropyl)-(S)-2-diphenylphosphino-ferrocenyl]ethylamin (2):



Me = Methyl

Zu einer Lösung von 10,29 g (40 mMol) (R)-N,N-Dimethyl-1-Ferrocenylethylamin in 50 ml Diethylether werden unter Rühren bei Raumtemperatur 32,5 ml einer 1,6 molaren Butyllithium - Hexan Lösung (52 mMol) zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wird eine weitere Lösung bestehend aus 35,6 ml einer 1,6 molaren Butyllithium - Hexan Lösung (57 mMol) und 7,5 ml TMEDA (50 mMol) zugetropft und die rotbraune Reaktionslösung weitere 5 Stunden gerührt. Bei ca. -20 °C wird anschliessend eine Lösung bestehend aus einem Gemisch von 7,4 ml Chlordiphenylphosphin (40 mMol) und 22,9 ml 3-Chlorpropyl-dimethylchlorsilan (140 mMol) zugetropft. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wird bei 0 °C langsam mit 10 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub> Lösung und anschliessend 100 ml Wasser versetzt und 3 mal mit je 50 ml Essigsäure extrahiert. Die organische Phase wird mit 50 ml Wasser extrahiert, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter Vakuum (10-20 Torr) inrotiert. Vom Rohprodukt wird dann unter Hochvakuum (ca. 0,01 Torr) das überschüssige, hydrolysierte Chlorsilan abdestilliert (Bad-Temp. bis 70 °C). Eine grobe Säulenchromatographie (Laufmittel = Hexan / Essigsäure) liefert 15,4 g eines Gemisches der (R)-(S)-Isomere.

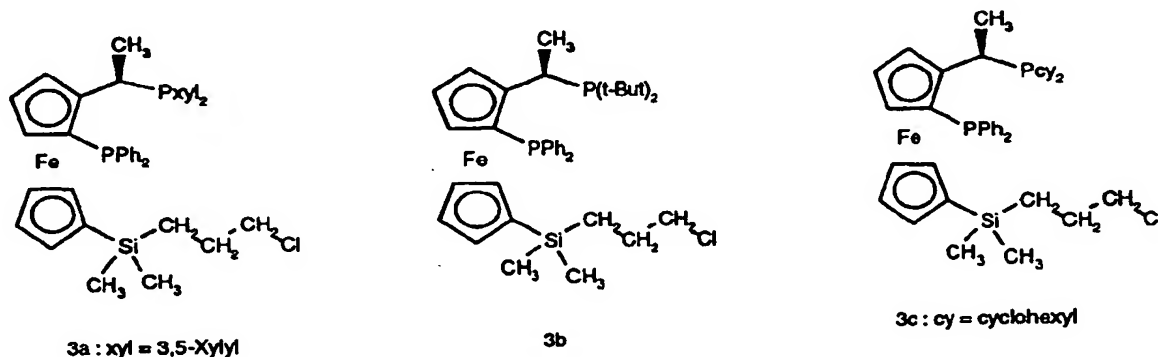
Verbindung der Formel 2 und etwas BPPFA. Das BPPFA kann durch Auskristallisieren aus Methanol / Ethanol 1:1 entfernt werden. Es werden auf diese Weise 13,5 g mit einer Reinheit von 95% erhalten (Ausbeute 55%, rotbraunes dickflüssiges Öl). Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -23,71  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,05 (s, 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 0,15 (s, 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 0,6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Si), 1,28 (d, 3H, J 7Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 1,5 - 1,9 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 1,78 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3,4 (t, 2H, J 7Hz, CH<sub>2</sub>-Cl), 3,5 - 4,4 (m, 8H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH), 7,1 - 7,7 (m, 10H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>).

Ausgehend von (S)-N,N-Dimethyl-1-Ferrocenylethylamin wird auf gleiche Weise die Verbindung der Formel 2 mit der (S)-(R)-Konfiguration hergestellt.

#### Beispiele A2: Synthese der Verbindungen der Formel 3a, 3b, 3c:

Alle nachfolgenden Synthesen werden ausgehend von der Verbindung der Formel 2 in der (R)-(S)-Konfiguration durchgeführt und liefern die entsprechenden (R)-(S)-Liganden.



#### Beispiel A2a: Synthese von (R)-1-[(1''-(1''-dimethylsilyl)-3''-chloropropyl)-(S)-2-diphenylphosphino-ferrocenyl]ethyldi-3,5-xylylphosphin 3a:

Zu 2,66 g (4,6 mMol) der Beispiel A1 hergestellten Verbindung in 10 ml Essigsäure werden 1,12 g (4,6 mMol) Bis(3,5-Xylyl)phosphin in 5 ml Essigsäure zugegeben und das Gemisch 90 Minuten bei 95 °C im Ölbad gerührt. Nach Abkühlen, wird die rotbraune Lösung in 30 ml Toluol und 100 ml einer 5% wässrigen NaCl Lösung ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird danach mit 3 mal 15 ml Toluol ausgeschüttelt. Dann werden die organischen Phasen gesammelt, mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter reduziertem Druck einrotiert. Das Rohprodukt wird Säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Hexan / Diethylether). Es werden 1,85 g 3a erhalten (oranges Pulver, Ausbeute 52%).

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 25,46 (d, PPh<sub>2</sub>), 6,65 (d, Pxy<sub>2</sub>), JPP 21Hz.

#### Beispiel A2b: Synthese von (R)-1-[(1''-(1''-dimethylsilyl)-3''-chloropropyl)-(S)-2-diphenylphosphino-ferrocenyl]ethyldi-tert.-butylphosphin 3b:

Die Verbindung wird ausgehend von 2,18 g (3,79 mMol) 2 und 560 mg (3,8 mMol) Di-tert-butylphosphin analog Beispiel A2a hergestellt und säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan / Diethylether) gereinigt. Es werden 1,97 g Produkt erhalten (rotbraunes, fast festes Öl, Ausbeute 77%).

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 26,6 (d, PPh<sub>2</sub>), 50,4 (d, P(t-Bu)<sub>2</sub>), JPP 54Hz.

#### Beispiel A2c: Synthese von (R)-1-[(1''-(1''-dimethylsilyl)-3''-chloropropyl)-(S)-2-diphenylphosphino-ferrocenyl]ethyldi-cyclohexylphosphin 3c:

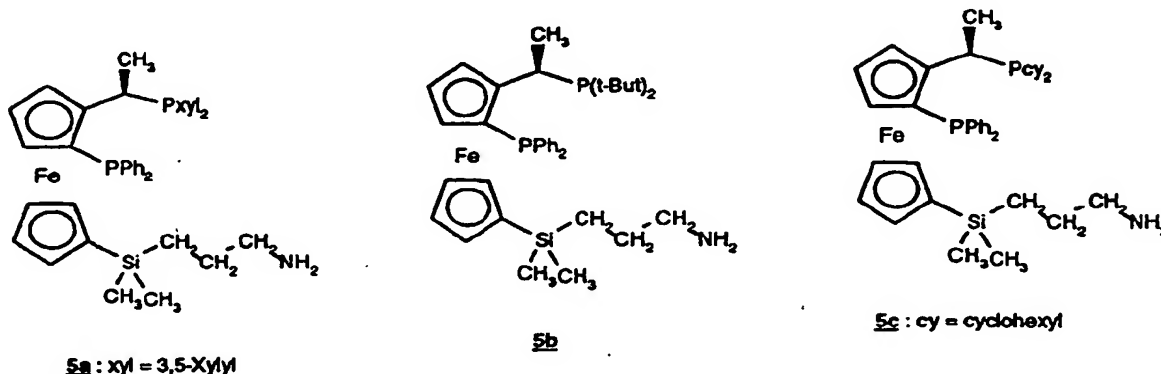
Die Verbindung wird ausgehend von 1,5 g (2,6 mMol) 2 und 0,54 ml (2,65 mMol) Dicyclohexylphosphin analog Beispiel A2a hergestellt und säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan / Diethylether) gereinigt. Es werden 1,42 g Produkt erhalten (braunes Pulver, Ausbeute 75%).

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 26,5 (d, PPh<sub>2</sub>), 15,8 (d, Pcy<sub>2</sub>), JPP 34Hz.

Beispiele A3, Synthese der primären Amin der Formel 5a-c:

Die primären Amine wurden über Gabriel-Synthesen (Umsetzen des Chlorids zum Phtalimid und Freisetzen des Amins mit Hydrazinhydrat) hergestellt:

Beispiel A3a.

Zu einer Lösung von 1,64 g (2,1 mMol) Verbindung der Formel 3a aus Beispiel A2a in 2 ml DMF werden 492 mg Kaliumphthalimid und 130 mg Hexadecyltributylphosphoniumbromid (Katalysator) gegeben und das Gemisch während 2,5 Std. bei 96 °C gerührt. Nach Abkühlen wird in Wasser / Toluol ausgeschüttelt, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Nach chromatographischer Reinigung (Laufmittel: Hexan / Essigester) werden 1,8 g oranges Pulver erhalten (Ausbeute 96%).

Charakterisierung:

<sup>31</sup>P- NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ - 25,33 (d, PPh<sub>2</sub>), 6,97 (d, P(xyl)<sub>2</sub>), JPP 22Hz. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): p charakteristische Signale 3,6 (t, 2H, J = 7, CH<sub>2</sub>-N), 7,6 - 7,9 (m, 4H, Phtalimid).

1,8 g (2,04 mMol) des orangenen Pulvers und 0,4 ml Hydrazinhydrat in 20 ml Ethanol werden während 4 std. am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden 50 ml Methylenchlorid zugegeben, die Suspension filtriert und gewaschen. Die Lösung wird unter reduziertem Druck einrotiert, das Produkt nochmals mit 50 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt und filtriert. Nach Einrotieren werden 1,5 g oranges Pulver der Verbindung der Formel 5a erhalten (Ausbeute 97%).

Charakterisierung:

<sup>31</sup>P- NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ - 25,38 (d, PPh<sub>2</sub>), 6,6 (d, P(xyl)<sub>2</sub>), JPP 22Hz.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ charakteristische Signale 2,58 (t, 2H, J = 7, CH<sub>2</sub>-N).

Beispiel A3b.

Zu einer Lösung von 2 g (2,9 mMol) Verbindung der Formel 3b aus Beispiel A2b in 5 ml DMF werden 800 mg Kaliumphthalimid und 14 mg Hexadecyltributylphosphoniumbromid (Katalysator) gegeben und das Gemisch während 11 Std. bei 96 °C gerührt. Nach Abkühlen wird in Wasser / Toluol ausgeschüttelt, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Nach chromatographischer Reinigung (Laufmittel: Hexan / Essigester) werden 2,15 g oranges Pulver erhalten (Ausbeute 94%).

Charakterisierung:

<sup>31</sup>P- NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ - 26,7 (d, PPh<sub>2</sub>), 50,2 (d, P(t-Bu)<sub>2</sub>), JPP 54Hz.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ charakteristische Signale 3,6 (t, 2H, J = 7, CH<sub>2</sub>-N), 7,6 - 7,9 (m, 4H, Phtalimid).

2,1 g (2,67 mMol) des orangenen Pulvers und 0,5 ml Hydrazinhydrat in 20 ml Ethanol werden während 2 std. rückflusiert. Nach Abkühlen werden 50 ml Methylenchlorid zugegeben, die Suspension filtriert und gewaschen. Die Lösung wird unter reduziertem Druck einrotiert, das Produkt mit 15 ml Diethylether aufgeschlämmt, filtriert und nochmals gewaschen. Nach Einrotieren werden 1,7 g oranges, fast festes Öl der Verbindung der Formel 5b erhalten (Ausbeute 97%).

Charakterisierung:

<sup>31</sup>P- NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ - 26,6 (d, PPh<sub>2</sub>), 50,3 (d, P(t-Bu)<sub>2</sub>), JPP 54Hz.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ charakteristisch Signale 2,6 (t, 2H, J = 7, CH<sub>2</sub>-N).

B ispi I A3c.

Zu einer Lösung von 1,4 g (1,94 mMol) Verbindung der Formel 3c aus Beispiel A2c in 3 ml DMF werden 450 mg Kaliumphthalimid und 120 mg Hexadecyltributylphosphoniumbromid (Katalysator) gegeben und das Gemisch während 1,5 Std. bei 96 °C gerührt. Nach Abkühlen wird in Wasser / Toluol ausgeschüttelt, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Nach chromatographischer Reinigung (Laufmittel: Hexan / Essigester) werden 1,32 g oranges Pulver erhalten (Ausbeute 81%).

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ - NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 26,5 (d,  $\text{PPh}_2$ ), 15,8 (d,  $\text{Pcy}_2$ ), JPP 34Hz.

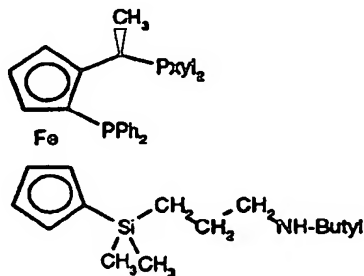
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  charakteristische Signale 3,58 (t, 2H,  $\text{J} = 7$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 7,6 - 7,9 (m, 4H, Phthalimid).

1,24 g (1,48 mMol) des orangenen Pulvers und 0,3 ml Hydrazinhydrat in 12 ml Ethanol werden während 2 std. am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden 25 ml Methylenchlorid zugegeben, die Suspension filtriert und gewaschen. Die Lösung wird unter reduziertem Druck einrotiert, und das Produkt chromatographisch gereinigt (Laufmittel MeOH mit 2% Triäthylamin). Es werden 0,98 g oranges, fast festes Oel der Verbindung der Formel 5c erhalten (Ausbeute 94%).

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ - NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 26,5 (d,  $\text{PPh}_2$ ), 15,7 (d,  $\text{Pcy}_2$ ), JPP 33Hz.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  charakteristische Signale 2,6 (t, 2H,  $\text{J} = 7$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ).

Beispiel A4, Herstellung des sekundären Amins der Formel 6a:

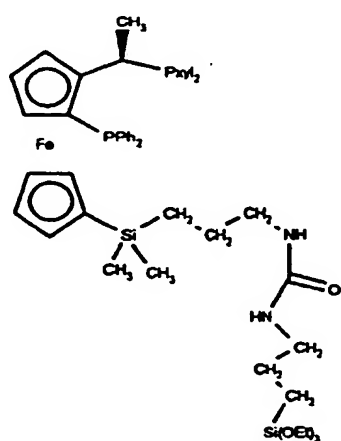
6a : xyl = 3,5-Xylyl

400 mg (0,518 mMol) Verbindung der Formel 3a aus Beispiel A2a werden in Gegenwart von 12 mg Tetrabutylammoniumjodid während 20 std. in 5 ml n-Butylamin am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird das Butylamin unter reduziertem Druck abdestilliert und das Gemisch in Wasser / Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, einrotiert und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Laufmittel: Essigsäureethylester mit 2% Triäthylamin). Es werden 0,38 g oranges, zähes Oel der Verbindung der Formel 6a erhalten (Ausbeute 88%).

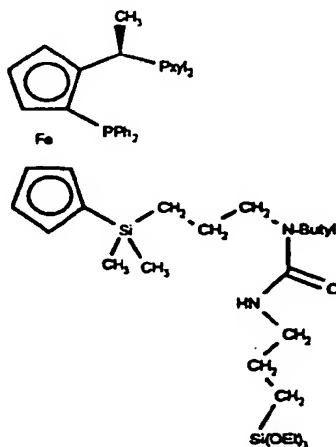
Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ - NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 25,1 (d,  $\text{PPh}_2$ ), 6,8 (d,  $\text{PxyI}_2$ ), JPP 21Hz.

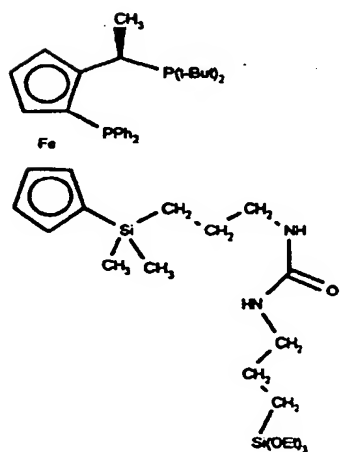
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  charakteristische Signale 0,9 (t, 3H,  $\text{J} = 7$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2,45 - 2,6 (m, 4H, zwei  $\text{CH}_2\text{-N}$ ).

Beispiel A5: Synthesen der auf anorganischen Trägern immobilisierbaren Liganden der Formel 7a-c und 8a:

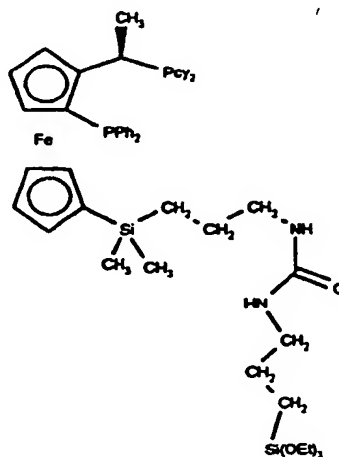
7a: xyl = 3,5-Xylyl



8a



7b



7c: cy = cyclohexyl

Beispiel A5a:

Zu einer Lösung von 1,48 g (1,97 mMol) Verbindung der Formel 5a aus Beispiel A3a in 20 ml Methylenchlorid werden 0,65 ml (2,46 mMol) 1-Triethoxysilyl-3-isocyanatopropan zugetropft und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abrotiert und das Rohprodukt chromatographisch (Laufmittel: Hexan / Essigsäureethylester) gereinigt. Es werden 1,45g oranger, zäher Schaum der Verbindung der Formel 7a erhalten (Ausbeute 74%).

## Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 25,2 (d,  $\text{PPh}_2$ ), 6,7 (d,  $\text{Pxy}_2$ ), JPP 21Hz.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,22 (t, J = 7, 9H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3,81 (q, J = 7, 6H, O-CH<sub>2</sub>).

Beispiel A5b:

Zu einer Lösung von 602 mg (0,91 mMol) der Verbindung der Formel 5b aus Beispiel A3b in 10 ml Methylenchlorid werden 0,3 ml (1,15 mMol) 1-Triethoxysilyl-3-isocyanatopropan zugetropft und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abrotiert und das Rohprodukt chromatographisch (Laufmittel: Hexan / Essigsäureethylester) gereinigt. Es werden 600 mg oranger, zäher Schaum der Verbindung der Formel 7b erhalten (Ausbeute 72%).

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ - NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 26,7 (d,  $\text{PPh}_2$ ), 50,2 (d,  $\text{P}(\text{t-But})_2$ ), JPP 55Hz.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,22 (t,  $J = 7$ , 9H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 3,81 (q,  $J = 7$ , 6H,  $\text{O-CH}_2$ ).

Beispiel A5c:

Zu einer Lösung von 506 mg (0,71 mMol) Verbindung der Formel 5c aus Beispiel A3c in 10 ml Methylenchlorid werden 0,24 ml (0,9 mMol) 1-Triethoxysilyl-3-isocyanatopropan zugetropft und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abrotiert und das Rohprodukt chromatographisch (Laufmittel: Essigsäureethylester) gereinigt. Es werden 530 mg oranger, zäher Schaum der Verbindung der Formel 7c erhalten (Ausbeute 72%).

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ - NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 26,5 (d,  $\text{PPh}_2$ ), 15,7 (d,  $\text{Pcy}_2$ ), JPP 33Hz.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,22 (t,  $J = 7$ , 9H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2,95 - 3,25 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-NH-C(O)-NH-CH}_2$ ), 3,81 (q,  $J = 7$ , 6H,  $\text{O-CH}_2$ ).

Beispiel A5d:

Zu einer Lösung von 251 mg (0,31 mMol) Verbindung der Formel 6a aus Beispiel A4 in 4 ml Methylenchlorid werden 0,1 ml (0,37 mMol) 1-Triethoxysilyl-3-isocyanatopropan zugetropft und das Gemisch 2,5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abrotiert und das Rohprodukt chromatographisch (Laufmittel: Hexan / Essigsäureethylester) gereinigt. Es werden 230 mg oranges, zähes Öl Verbindung der Formel 8a erhalten (Ausbeute 70%).

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}$ - NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  - 25,3 (d,  $\text{PPh}_2$ ), 6,7 (d,  $\text{Pxyl}_2$ ), JPP 21Hz.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  charakteristische Signale 0,9 (t, 3H,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1,22 (t,  $J = 7$ , 9H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

Beispiele B. Auf Silikagel immobilisierte Liganden:

Immobilisierung: Das Trägermaterial wird jeweils vor Gebrauch bei 130 °C während 3 Std. am Hochvakuum getrocknet und anschliessend unter Argon gesetzt. Dann wird eine Lösung von immobilisierbarem Ligand aus den Beispiel A5 in Toluol zugegeben und das Gemisch während 20 Std. bei 85-90 °C gerührt. Nach Abkühlen und Absetzen lassen wird die überstehende Lösung mit einer Spritze abgezogen. Das Gemisch wird anschliessend 6 mal mit MeOH gewaschen (jeweils 7 ml pro g Träger) und schliesslich bei 40-50 °C am Hochvakuum getrocknet. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Nr.	Immobilisierbarer Ligand Nr.	Menge [mg]	Träger - Typ	Menge [g]	Menge Toluol [ml]	Analytik P-Gehalt [%]	Belegung mMol Ligand pro g Träger
B1	7a	400	Grace 332	3,3	15	0,59	0,095
B2	7a	300	Grace 332	6,3	28	0,25	0,04
B3	7a	120	Grace 332	7,5	38	0,08	0,013
B4	7b	290	Grace 332	3	13,5	0,62	0,1
B5	7b	181	Grac 332	5	22,5	0,27	0,043

Tablle 1 (fortgesetzt)

Nr.	Immobilisierbarer Ligand Nr.	Menge [mg]	Träger - Typ	Menge [g]	Meng Toluol [ml]	Analytik P-Gehalt [%]	Belegung mMol Ligand pro g Träger
B6	7c	238	Grace 332	2,2	9,8	0,61	0,098
B7	7c	100	Grace 332	2,2	9,8	0,26	0,041
B8	8a	80	Grace 332	2	9	0,18	0,028
B9	8a	60	Grace 500A	6	26	0,04	0,007

Verwendete Träger der Fa. W. R. Grace: Grace 332: spez. Oberfläche = 320 m<sup>2</sup>/g, Partikelgrösse = 35 - 70 Mikrometer. Grace 500A: Controlled Pore Glas, spez. Oberfläche = 80 m<sup>2</sup>/g, Porendurchmesser = 50 nm.

#### Beispiele C. Polymer gebundene Liganden

##### Beispiel C1, Immobilisierung des Liganden der Formel 5a aus Beispiel A3a auf funktionalisiertem Polystyrol.

In einem Gefäss mit Rührer, welches mit einer Fritte versehen ist, werden 930 mg am Hochvakuum bei 50 °C getrocknetes Polymer (aminomethyliertes Polystyrol, vernetzt mit 1% Divinylbenzol, Amin-Gehalt = 0,56 mMol/g, Lieferant: Novabiochem) in 35 ml Methylenchlorid gerührt bis das Trägermaterial gequollen ist. Dann werden schnell 1,2 ml (8,3 mMol) 2,4-Toluyldiisocyanat (TDI) zugegeben und das Gemisch während 1 Std. weitergerührt. Das überschüssige TDI wird anschliessend durch Abfiltrieren der Lösung und 5 mal Waschen mit 30ml Methylenchlorid entfernt. Der mit TDI umgesetzte Träger wird dann in 30 ml Methylenchlorid gerührt und es wird eine Lösung von 94 mg (0,125 mMol) der Verbindung der Formel 5a aus Beispiel A3a in 2 ml Methylenchlorid zugetropft. Das Gemisch wird über Nacht gerührt. Um die restlichen Isocyanatgruppen zu Carbamaten überzuführen, werden 10 ml Ethylalkohol mit 30 Microliter Triäthylamin als Katalysator zugegeben, und das Gemisch während 8 Std. bei 40 °C gerührt. Der gelb-orange Träger wird dann abfiltriert und 5 mal mit je 20 ml Methylenchlorid gewaschen. Schliesslich wird er am Hochvakuum getrocknet.

Analytik: P-Gehalt = 0,59%. Dies entspricht einer Belegung von 0,095 mMol Ligand pro g Träger.

##### Beispiele E Herstellung von N-(2',6'-Dimethylphen-1'-yl)-N-(methoxyacetyl)-1-methoxycarbonyl-ethylamin

Einsatz der Liganden aus Beispiel B6 und B7. Hydrierung mit Rhodiumkomplexen. Allgemeine Verfahrensmassnahmen. Alle Manipulationen werden unter Inertgas durchgeführt. Die Hydrierungen werden in einem 50 ml Glaskolben mit einem Magnetrührer (1500 Upm), einem Inertgas-Anschluss und einem Gummiseptum durchgeführt. Die Reagenzien und der Wasserstoff werden mit Spritzen und Nadeln zugeführt. Die Hydrierungen der Beispiele E1 und E2 mit den Rhodiumkomplexen werden unter Wasserstoff-Normaldruck durchgeführt. Das Inertgas im Autoklaven wird vor der Hydrierung jeweils in 4 Zyklen (Vakuum, Wasserstoff-Normaldruck) durch Wasserstoff verdrängt. Die Hydrierung wird durch Einschalten des Rührers gestartet. Der Umsatz wird jeweils durch den Wasserstoffverbrauch oder mittels <sup>1</sup>H-NMR und die optische Ausbeute mittels HPLC (Säule: Chiracel OJ) bestimmt.

##### Beispiel E1:

Zu 122 mg Ligand aus Beispiel B6 (Ligand 7c) wird eine Lösung von 4,06 mg [Rh(COD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> in 3,3 ml Methanol zugegeben, und das Gemisch langsam gerührt, wobei sich die gelbe Lösung vollständig entfärbt. Dann werden 554 mg Substrat (N-(2',6'-Dimethylphen-1'-yl)-N-(methoxyacetyl)-1-methoxycarbonyl-ethenylamin) gelöst in 5 ml Methanol zugegeben, das Gemisch in einem Ölbad auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur hydriert. Nach 1 Std. wird die Reaktion abgebrochen und der Wasserstoff im Hydrierkolben gegen Inertgas ausgewechselt. Man lässt den Katalysator sich setzen und zieht die überstehende Lösung mit einer Spritze ab. Der Umsatz ist vollständig und die optische Ausbeute beträgt 82,2% (R).

**Wiedereinsatz:** Zum abgetrennten Katalysator aus Beispiel E1 wird nochmals eine Lösung von 554 mg Substrat in 8,3 ml Methanol zugegeben, das Gemisch wieder auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur hydriert. Nach 1 Std. wird die Reaktion abgebrochen und der Katalysator abfiltriert. Der Umsatz ist vollständig und die optische Ausbeute beträgt

81,7% (R). Rh-Analytik: der Rh-Gehalt in der Reaktionslösung liegt unter der Nachweisgrenze (3ppm) der benutzten Messmethode. Dies bedeutet, dass mehr als 98% des eingesetzten Katalysators zurückgewonnen wird.

#### Beispiel E2:

Zu 122 mg Ligand aus Beispiel B7 wird eine Lösung von 4,06 mg  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  in 3,3 ml Methanol zugegeben, und das Gemisch langsam gerührt, wobei sich die gelbe Lösung vollständig entfärbt. Dann werden 554 mg Substrat (N-(2',6'-Dimethylphen-1'-yl)-N-(methoxyacetyl)-1-methoxycarbonyl-ethenylamin) gelöst in 5 ml Methanol zugegeben, das Gemisch in einem Ölbad auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur hydriert. Nach 1 Std. wird die Reaktion abgebrochen und der Wasserstoff im Hydrierkolben gegen Inertgas ausgetauscht. Man lässt den Katalysator sich setzen und zieht die überstehende Lösung mit einer Spritze ab. Der Umsatz ist vollständig und die optische Ausbeute beträgt 80,9% (R).

Wiedereinsatz: Zum abgetrennten Katalysator aus Beispiel E2 wird nochmals eine Lösung von 554 mg Substrat in 8,3 ml Methanol zugegeben, das Gemisch wieder auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur hydriert. Nach 1 Std. wird die Reaktion abgebrochen und der Katalysator abfiltriert. Der Umsatz ist vollständig und die optische Ausbeute beträgt 80% (R). Rh-Analytik: der Rh-Gehalt in der Reaktionslösung liegt unter der Nachweisgrenze (3 ppm) der benutzten Messmethode. Dies bedeutet, dass mehr als 98% des eingesetzten Katalysators zurückgewonnen wird.

Beispiele E3 bis E5; Imin-Hydrierung mit Iridiumkomplexen.

Herstellung von N-(2'-Methyl-6'-ethylphen-1'-yl)-N-(1-Methoxymethyl)-ethylamin

Allgemeines: Alle Manipulationen werden unter Inertgas durchgeführt. Der 50 ml Stahlautoklav ist mit einem Magnetrührer (1500 Upm) und Strömungsbrecher ausgerüstet. Das Inertgas im Autoklaven wird vor der Hydrierung jeweils in 4 Zyklen (10 bar, Normaldruck) durch Wasserstoff verdrängt. Dann wird der gewünschte Wasserstoffdruck im Autoklaven eingestellt und die Hydrierung durch Einschalten des Rührers gestartet. Der Umsatz wird jeweils durch Gaschromatographie und die optische Ausbeute mittels HPLC (Säule: Chiracel OD) bestimmt, wobei dazu eine durch Flashchromatographie (Kieselgel Merck 60, Laufmittel = Hexan / Essigsäureethylester) gereinigte Probe verwendet wird.

#### Beispiel E3

Zu 260 mg (0.0118 mmol) Ligand B2 werden auf einmal eine Lösung von 3.3 mg  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (0.0097 mMol Ir) in 2 ml THF gegeben und langsam gerührt, wobei sich die gelbe Lösung entfärbt. Dann lässt man den Katalysator absetzen, zieht mit einer Spritze das überstehende THF ab und trocknet den Katalysator am Hochvakuum. In einem zweiten Kolben werden 9.6 mg Tetrabutylammoniumjodid und schliesslich 4 g (19.5 mMol) N-(2'-Methyl-6'-ethylphen-1'-yl)-N-(1-Methoxymethyl)-ethylimin gegeben, die Lösung unter Inertgas gesetzt und zum Katalysator gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann mit einer Stahlkapillare unter Inertgas-Gegenstrom in einen 50 ml Stahlautoklaven gepresst und anschliessend bei 80 bar Wasserstoffdruck bei 25 °C hydriert. Nach 2 Std. wird der Wasserstoff entspannt und der Katalysator unter Argon abfiltriert. Der Umsatz ist vollständig, die optische Ausbeute beträgt 76.8 % (S).

Wiedereinsatz:

Zum abgetrennten Katalysator werden auf einmal 4 g (19.5 mMol) N-(2'-Methyl-6'-ethylphen-1'-yl)-N-(1-Methoxymethyl)-ethylimin und 9.6 mg Tetrabutylammoniumjodid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann mit einer Stahlkapillare unter Inertgas-Gegenstrom in einen 50 ml Stahlautoklaven gepresst und anschliessend bei 80 bar Wasserstoffdruck bei 25 °C hydriert. Nach 2 Std. wird der Wasserstoff entspannt und der Katalysator unter Argon abfiltriert. Der Umsatz ist vollständig, die optische Ausbeute beträgt 77.1 % (S).

#### Beispiel E4

Zu 130 mg (0.0059 mmol) Ligand B2 werden auf einmal eine Lösung von 1.65 mg  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (0.0049 mMol Ir) in 2 ml THF gegeben und langsam gerührt, wobei sich die gelbe Lösung entfärbt. Dann lässt man den Katalysator absetzen, zieht mit einer Spritze das überstehende THF ab und trocknet den Katalysator am Hochvakuum. In einem zweiten Kolben werden 24 mg Tetrabutylammoniumjodid und schliesslich 10 g (19.5 mMol) N-(2'-Methyl-6'-ethylphen-1'-yl)-N-(1-Methoxymethyl)-ethylimin gegeben, die Lösung unter Inertgas gesetzt und zum Katalysator gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann mit einer Stahlkapillare unter Inertgas-Gegenstrom in einen 50 ml Stahlautoklaven gepresst und anschliessend bei 80 bar Wasserstoffdruck bei 25 °C hydriert. Nach 3 Std. wird die Hydrierung abgebrochen, indem der Wasserstoff entspannt wird. Der Katalysator wird abfiltriert. Der Umsatz beträgt nach dieser Zeit 54%, die optische Ausbeute 77.9 % (S).

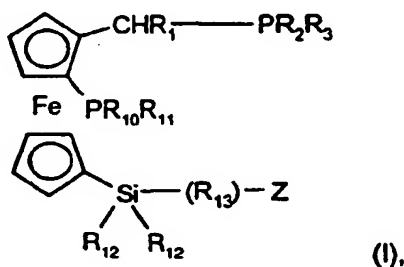


Beispiel E5

60 mg (0.0059 mmol) Ligand C1 werden während 5 min. in 2 ml THF gerührt. Dann wird eine Lösung von 1.6 mg  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (0.0049 mMol Ir) in 2 ml THF zugegeben und langsam gerührt, wobei sich die gelbe Lösung entfärbt. In  
 5 in einem zweiten Kolben werden 4.8 mg Tetrabutylammoniumjodid und 2 g (9.8 mMol) N-(2'-Methyl-6'-ethyl-phen-1'-yl)-N-(1-Methoxymethyl)-ethylimin gegeben, die Lösung unter Inertgas gesetzt und zum Katalysator gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann mit einer Stahlkapillare unter Inertgas-Gegenstrom in einen 50 ml Stahlautoklaven gepresst und anschliessend bei 80 bar Wasserstoffdruck bei 25 °C hydriert. Nach 16 Std. wird die Hydrierung abgebrochen, der Wasserstoff entspannt und der Katalysator abfiltriert. Der Umsatz beträgt nach dieser Zeit 62%, die optische Aus-  
 10 beute 70.3% (S).

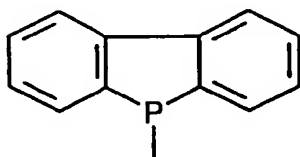
**Patentansprüche**

## 1. Verbindungen der Formel I

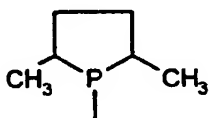


worin

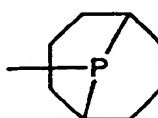
$R_1$   $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Phenyl oder mit 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet;  
 $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cydoalkyl, Phenyl, mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  
 $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_5$ - $C_{12}$ -Cydoalkyl oder mit ein bis drei  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $-\text{SiR}_4\text{R}_5\text{R}_6$ , Ha-  
 30 logen,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}$ ,  $-\text{NR}_7\text{R}_8$ ,  $-\text{[}^+\text{NR}_7\text{R}_8\text{R}_9\text{]X}^-$  oder  $C_1$ - $C_5$ -Fluoralkyl ein oder mehrfach substituiertes  
 Phenyl darstellen; oder die Gruppen  $-\text{PR}_2\text{R}_3$  und  $-\text{PR}_{10}\text{R}_{11}$  unabhängig voneinander einen Rest der Formel  
 35 II, IIa, IIb oder IIc



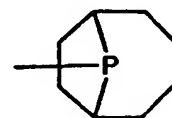
(II),



(IIa),



(IIb),



(IIc)

darstellen, und

$R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder Phenyl stehen;

$R_7$  und  $R_8$  H,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, Phenyl oder

$R_7$  und  $R_8$  zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxa-1,5-Pentyl darstellen,

$R_9$  H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet;

die  $R_{12}$  gleiche oder verschiedene Reste darstellen und unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -Cydo-  
 45 alkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten oder zusammen  $C_5$ - $C_{12}$ -Alkylen bedeuten und

$R_{13}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen oder Phenylen ist,

M für H oder ein Alkalimetall steht,

$X^-$  das Anion einer einbasischen Säure ist,

Z für Cl,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}-C_1-C_{12}$ -Alkyl, oder für eine Gruppe  $-\text{A}-\text{CO}-\text{NH}-R_{14}-\text{Si}(\text{R}_a)_n(\text{OR}_{15})_{3-n}$  steht, wobei

A NH oder  $\text{N}(C_1-C_{12}-\text{Alkyl})$  ist,

$R_{14}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl n bed ut t,

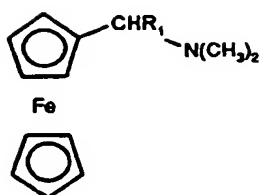
$R_{15}$  für  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl st ht,

$R_a$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $\text{OR}_{15}$  ist,

n 0, 1 oder 2 ist;

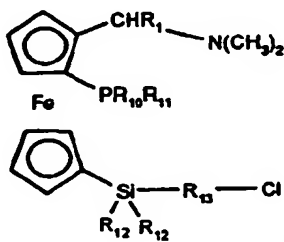
und die Verbindungen der Formel I in Form ihrer Racemate und Diastereomere oder Gemische von Diastereomeren vorliegen.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  als Alkyl linear ist.
3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  Methyl oder Ethyl ist.
4. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  Phenyl oder mit 1 oder 2  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl ist.
5. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl darstellen.
6. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$  und  $R_3$  gleich sind und i-Propyl oder t-Butyl darstellen.
7. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  als Cycloalkyl 5 bis 8 C-Atome enthalten.
8. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit 1, 2 oder 3 Substituenten substituiertes Phenyl bedeuten.
9. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  als substituiertes Phenyl 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2- oder 4-Ethyl-, 2- oder 4-i-Propyl-, 2- oder 4-t-Butyl-, 2-Methoxy-, 3-Methoxy-, 4-Methoxy-, 2- oder 4-Ethoxy-, 4-Trimethylsilyl-, 2- oder 4-Fluor-, 2,4-Difluor-, 2- oder 4-Chlor-, 2,4-Dichlor-, 2,4-Dimethyl-, 3,5-Dimethyl-, 2-Methoxy-4-methyl-, 3,5-Dimethyl-4-methoxy-, 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)-, 2- oder 4-Amino-, 2- oder 4-Methylamino-, 2- oder 4-(Dimethylamino)-, 2- oder 4- $SO_3H$ -, 2- oder 4- $SO_3Na$ -, 2- oder 4- $[+NH_3Cl]$ -, 3,4,5-Trimethylphen-1-yl, 2,4,6-Trimethylphen-1-yl, 4-Trifluormethyl-phenyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl)-phenyl bedeuten.
10. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$  und  $R_3$  gleich sind und für Phenyl, Cyclohexyl, 2- oder 4-Methylphen-1-yl, 2- oder 4-Methoxyphen-1-yl, 2- oder 4-(Dimethylamino)phen-1-yl, 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)phen-1-yl und 3,5-Dimethyl-4-methoxyphen-1-yl stehen.
11. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$  und  $R_3$  gleiche Reste sind und Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten.
12. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_{10}$  und  $R_{11}$  gleich sind und Cyclohexyl, Phenyl, t-Butyl, 2- oder 4-Methylphen-1-yl, 2- oder 4-Methoxyphen-1-yl, 2- oder 4-(Dimethylamino)phen-1-yl, 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)phen-1-yl und 3,5-Dimethyl-4-methoxyphen-1-yl bedeuten.
13. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  Methyl und  $R_2$  und  $R_3$  je Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten und  $R_{10}$  und  $R_{11}$  für Phenyl, Cyclohexyl oder t-Butyl stehen.
14. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_{12}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet.
15. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_{13}$  für  $C_3$ - $C_6$  Alkylen steht.
16. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_{14}$   $C_1$ - $C_6$ -Alkylen ist.
17. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_{15}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist.
18. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_a$   $OR_{15}$  bedeutet.
19. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt



(III)

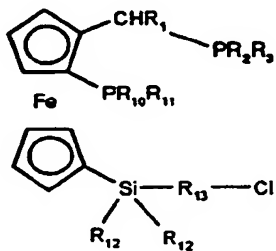
a) Verbindungen der Formel III in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Amin-Komplexbildners für Li mit Butyl-Lithium umgesetzt, anschliessend das Reaktionsprodukt mit einem Gemisch der Verbindungen der Formel IV  $\text{ClPR}_{10}\text{R}_{11}$  (IV) und V  $\text{ClSi}(\text{R}_{12})_2\text{-(R}_{13}\text{)-Cl}$  (V) zu Verbindungen der Formel VI



(VI)

umsetzt;  
in einem zweiten Schritt

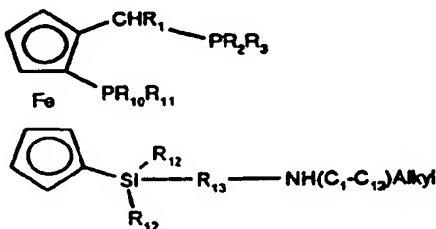
b) Verbindungen der Formel VI in einem organische Lösungsmittel mit Verbindungen der Formel VII  $\text{HPR}_2\text{R}_3$  (VII) zu Verbindungen der Formel Ia



(Ia)

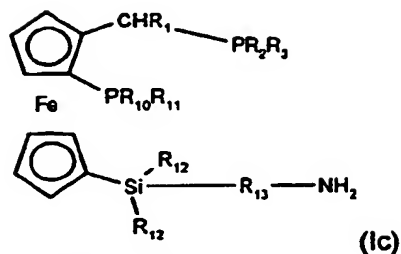
umsetzt;

c) Verbindungen der Formel Ia mit Verbindungen der Formel VIII  $\text{NH}_2(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})$  (VIII) zu Verbindungen der Formel Ib



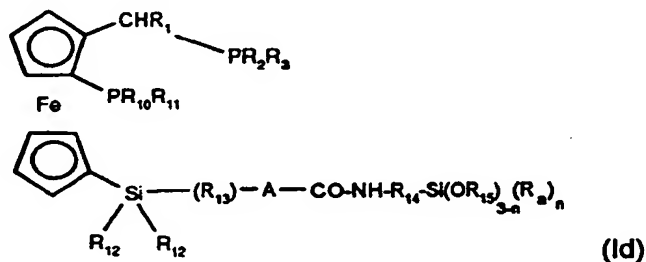
(Ib)

oder Verbindungen der Formel Ia zunächst mit K-Phthalimid und anschliessend mit Hydrazin zu Verbindungen der Formel Ic



umsetzt und gegebenenfalls in einem weiteren Schritt

d) Verbindungen der Formel Ib oder Ic mit einer Verbindung der Formel IX  $(R_a)_n(R_{15}O)_{3-n}Si-R_{14}-NCO$  (IX) zu Verbindungen der Formel Id

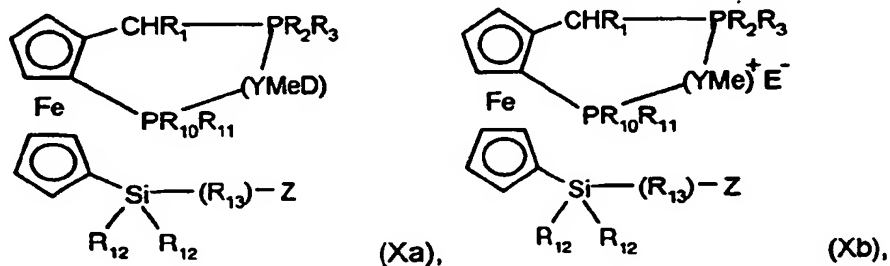


umsetzt, wobei die Reste  $R_a$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ , A und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch der Verbindungen der Formel IV  $ClPR_2R_3$  (IV) und V  $ClSi(R_{12})_2-(R_{13})-Cl$  (V) im Verfahrensschritt a) in einem Verhältnis von 1:10 bis 10:1 vorliegt.

21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt a) nach der Zugabe des Gemisches der Verbindungen der Formel IV  $ClPR_2R_3$  (IV) und V  $ClSi(R_{12})_2-(R_{13})-Cl$  (V) bei einer Temperatur von  $0^\circ C$  bis  $-40^\circ C$  gearbeitet wird.

22. Metallkomplexe der Formel Xa und Xb der Verbindungen der Formel I



wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben;

Y für zwei Monoolefinliganden oder einen Dienliganden steht;

Me Ir oder Rh bedeutet;

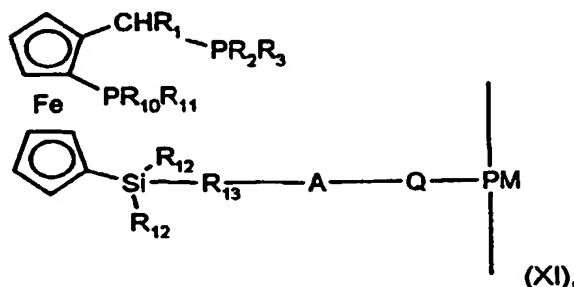
D -Cl, -Br, -I darstellt;

$E^-$  das Anion einer Sauerstoffsäure oder Komplexsäure ist.

23. Metallkomplexe der Formel Xa oder Xb nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass Y für 1,5-Hexadien, 1,5-Cyclooctadien oder Norbornadien steht.

24. Metallkomplex der Formel Xa oder Xb nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass D für -Cl oder -Br steht.

25. Metallkomplexe der Formel I Xa oder Xb nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass E<sup>-</sup> für ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(Phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> steht.
26. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen der Formel Xa oder Xb nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I mit einer Metallverbindung der Formel [Me(Y)D]<sub>2</sub> oder M<sup>+</sup>(Y)<sub>2</sub>E<sup>-</sup> umsetzt, worin Me Rhodium oder Iridium bedeutet und Y, D und E<sup>-</sup> die in Anspruch 22 angegebenen Bedeutungen haben.
27. Anorganische oder polymere organische Trägermaterialien an die Ferrocenyldiphosphine gebunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass 2 tertiäre Phosphingruppen in den 1, 2 - Stellungen des einen Cyclopentadienylrings gebunden sind, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe CHR<sub>1</sub> am Cyclopentadienylring gebunden ist und am anderen Cyclopentadienylring eine Silylengruppe -Si(R<sub>12</sub>)<sub>2</sub>-R<sub>13</sub>-A- über das Si-Atom gebunden ist, die das eine Ende einer organischen Brückengruppe bildet und an deren anderem Ende der anorganische oder polymere organische Träger über die Gruppe A direkt oder über eine weitere Brückengruppe gebunden ist, wobei die Reste A, R<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.
28. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 27 dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Strukturelemente der Formel XI enthält



worin

A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben; Q eine von einem Diisocyanat gebildete Brückengruppe bedeutet;

PM der Rest eines polymerbildenden Monomeren ist, welches direkt oder in einer Seitenkette eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundäramingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält, die über eine von einem Diisocyanat gebildete Brückengruppe Q an das Diphosphin gebunden ist.

29. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Diisocyanate für die brückenbildende Gruppe Q ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Bis-[isocyanat]-hexan, 5-Isocyanat-3-(isocyanatmethyl)-1,1,3-trimethylcyclohexan, 1,3-Bis-[5-isocyanat-1,3,3-trimethyl-phenyl]-2,4-dioxo-1,3-diazetidin, 3,6-Bis-[9-isocyanat-nonyl]-4,5-di-(1-heptenyl)-cyclohexen, Bis-[4-isocyanat-cyclohexyl]methan, trans-1,4-Bis-[isocyanat]-cyclohexan, 1,3-Bis-[isocyanatmethyl]-benzol, 1,3-Bis-[1-isocyanat-1-methyl-ethyl]-benzol, 1,4-Bis-[2-isocyanat-ethyl]-cyclohexan, 1,3-Bis-[isocyanatmethyl]-cyclohexan, 1,4-Bis-[1-isocyanat-1-methylethyl]-benzol, Bis-[isocyanat]-isododecylbenzol, 1,4-Bis-[isocyanat]-benzol, 2,4-Bis-[isocyanat]-toluol, 2,6-Bis-[isocyanat]-toluol, 2,4-/2,6-Bis-[isocyanat]-toluol,

2-Ethyl-1,2,3-tris-[3-isocyanat-4-methyl-anilincarbonyloxy]-propan, N,N'-Bis-[3-isocyanat-4-methylphenyl]-harnstoff, 1,4-Bis-[3-isocyanat-4-methylphenyl]-2,4-dioxo-1,3-diazetidin, 1,3,5-Tris-[3-isocyanat-4-methylphenyl]-2,4,6-trioxohexahydro-1,3,5-triazin, 1,3-Bis-[3-isocyanat-4-methylphenyl]-2,4,5-trioximidazolidin, Bis-[2-isocyanatphenyl]-methan, (2-Isocyanat-phenyl)-(4-isocyanat-phenyl)-methan, Bis-[4-isocyanat-phenyl]-methan, 2,4-Bis-[4-isocyanatbenzyl]-1-isocyanatbenzol, [4-Isocyanat-3-(4-isocyanat-benzyl)-phenyl]-[2-isocyanat-5-(4-isocyanat-benzyl)-phenyl] methan, Tris-[4-isocyanat-phenyl]-methan, 1,5-Bis[isocyanat]-naphthalin, oder 4,4'-Bis[isocyanat]-3,3'-dimethyl-biphenyl.

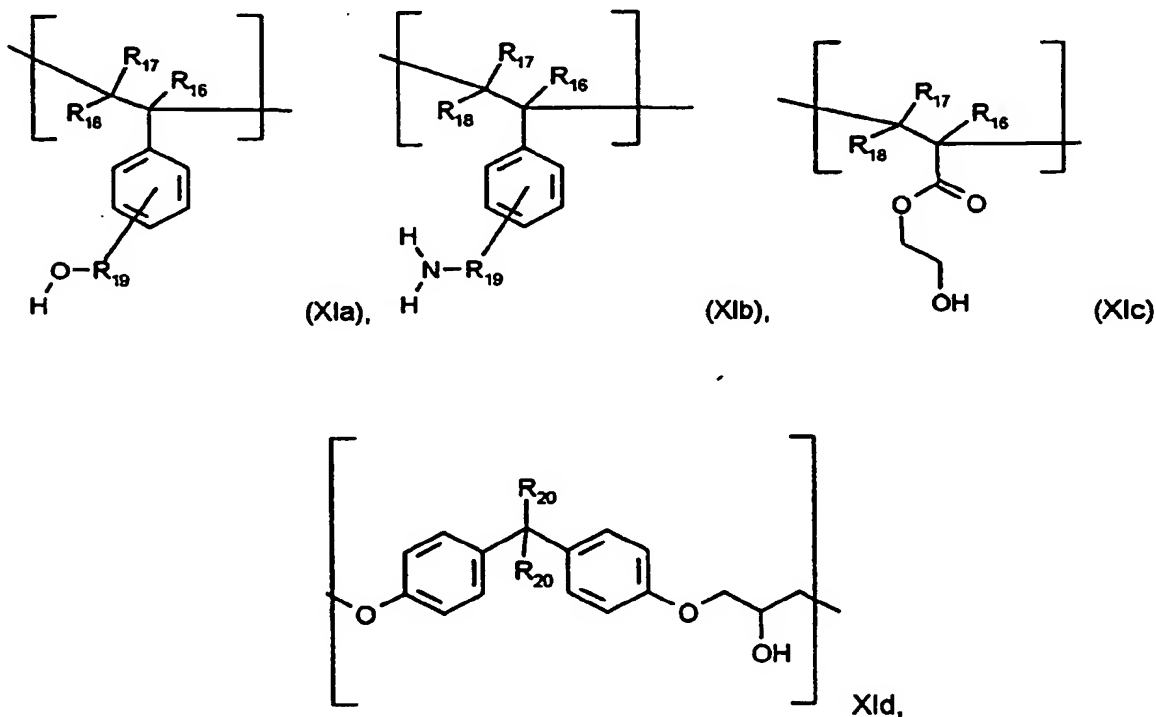
30. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Diisocyanate für die brückenbildende Gruppe Q ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Bis-[isocyanat]-hexan, 5-Isocyanat-3-(isocyanatmethyl)-1,1,3-trimethylcyclohexan, 2,4-Bis-[isocyanat]-toluol, 2,6-Bis-[isocyanat]-toluol, 2,4-/

2,6-Bis[isocyanat]-toluol oder Bis-[4-isocyanat-phenyl]-methan.

31. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um unvernetzte thermoplastische, vernetzte oder strukturvernetzte Polymer handelt.
32. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um im wesentlichen unvernetzte in organischen Lösungsmitteln lösliche, teilvernetzte quellbare oder hochvernetzte poröse Polymere handelt.
33. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das hydroxyl-, primär- oder sekundäraminfunktionelle Monomere von 1 bis 100 Molprozent am Aufbau des Polymeren beteiligt ist.
34. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das hydroxyl-, primär- oder sekundäraminfunktionelle Monomere von 5 bis 100 Molprozent am Aufbau des Polymeren beteiligt ist.
35. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das hydroxyl-, primär- oder sekundäraminfunktionelle Monomere von 10 bis 100 Molprozent am Aufbau des Polymeren beteiligt ist.
36. Polymeres organische Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 100 Molprozent der im Polymer vorhandenen Hydroxyl-, Primär- oder Sekundäramingruppen zu Verbindungen der Formel XI nach Anspruch 28 umgesetzt sind.
37. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die das Polymer bildenden Monomeren ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Styrol, p-Methylstyrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, von denen mindestens eines eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär- Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält.
38. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Comonomer von Dienen oder Acrylderivaten, insbesondere Butadien, Acrylnitril, Alkylmethacrylat, Butadien-Alkylacrylat und -Methacrylat, Maleinsäureanhydrid, Acrylnitril-Methylacrylat vorhanden sind, die statistische oder Block-Copolymere bilden.
39. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die das Polymer bildenden Monomeren ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren, deren Estern oder Amiden von denen mindestens eines eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär- Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält.
40. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass die das Polymer bildenden Monomeren ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Acrylaten und deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern, Methacrylaten und deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern, Acrylamid und Acrylnitril, von denen mindestens eines eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär- Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält.
41. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass weitere olefinisch ungesättigte Monomere vorhanden sind, die statistische oder Block-Copolymere bilden.
42. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer von Monomeren gebildet wird, die Vinylalkohol als Homopolymer oder Vinylalkohol als Copolymer mit Vinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Vinylbutyral, Allylphthalat, Allylmelamin enthalten.
43. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die das Polymer bildenden Monomeren Phenol und ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aldehyd sind.
44. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die das Polymer bildenden Monomeren ein Polymeres aus cyclischen C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Ethern oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenglykolen und Bisglycidylethern bilden.
45. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es Polysaccharide sind.

46. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysaccharide Cellulose, Celluloseacetate, -propionate oder -butyrate, Celluloseether, Stärke, Chitin, und Chitosan sind.

47. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es Polymere mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren, einer Verbindung der Formel Xla, Xlb, Xlc oder Xld sind



worin  $R_{19}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkylen und  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  und  $R_{20}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind.

48. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht 5000 bis 5 000 000 Dalton beträgt.

49. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28 dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht 10 000 bis 1 000 000 Dalton beträgt.

50. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um hochvernetztes makroporöses Polystyrol oder Polyacrylat handelt.

51. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 50, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße 10  $\mu m$  bis 2000  $\mu m$  beträgt.

52. Polymeres organisches Trägermaterial nach Anspruch 50, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Oberfläche der porösen hochvernetzten Polymeren 50 bis 500  $m^2/g$  aufweist.

53. Verfahren zur Herstellung des polymeren Trägermaterials nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymeren mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren, welches direkt im Polymerrückgrat oder in einer Seitenkette eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär-Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält

A) in einem ersten Schritt mit einem die Brückengruppe Q bildenden Diisocyanat in einem ersten organischen Lösungsmittel ganz oder teilweise umgesetzt, und das Produkt in einem zweiten Schritt mit einem Diphosphin,

das an einem Cyclopentadienylrest 2 tertiäre Phosphingruppen in den 1, 2 - Stellungen gebunden enthält, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $\text{CHR}_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist, und am anderen Cyclopentadienylrest eine Silylengruppe  $-\text{Si}(\text{R}_{12})_2-\text{R}_{13}-\text{A}-$  gebunden enthält, umsetzt; oder

B) in einem ersten Schritt ein Diphosphin, das an einem Cyclopentadienylrest 2 tertiäre Phosphingruppen in den 1, 2 - Stellungen gebunden enthält, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $\text{CHR}_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist, und am anderen Cyclopentadienylrest eine Silylengruppe  $-\text{Si}(\text{R}_{12})_2-\text{R}_{13}-\text{A}-$  gebunden enthält mit einem eine Brückengruppe Q bildenden Diisocyanat in einem inerten organischen Lösungsmittel umsetzt und das Produkt in einem zweiten Schritt mit einem Polymeren mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren, welches eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär-Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält, ganz oder teilweise umsetzt, wobei die Reste A,  $\text{R}_{12}$  und  $\text{R}_{13}$  die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben; und

C) gegebenenfalls noch freie Isocyanatgruppen mit einem  $\text{C}_2-\text{C}_{24}$ -Diol oder  $\text{C}_2-\text{C}_{24}$ -Diamin vernetzt oder mit einem  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -Alkohol oder  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -Amin abreagiert.

54. Verfahren zur Herstellung des polymeren Trägermaterials nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass man Polymere mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren, welches eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär-Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält

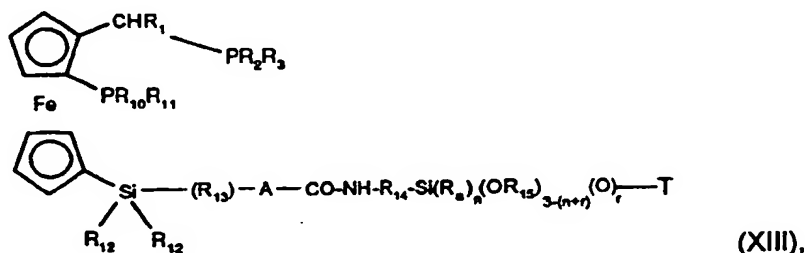
A) in einem ersten Schritt mit einem eine Brückengruppe Q bildenden Diisocyanat in einem inerten organischen Lösungsmittel ganz oder teilweise umsetzt und das Produkt in einem zweiten Schritt mit einem Diphosphin, das an einem Cyclopentadienylrest 2 tertiäre Phosphingruppen in den 1, 2 - Stellungen gebunden enthält, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $\text{CHR}_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist, und am anderen Cyclopentadienylrest eine Silylengruppe  $-\text{Si}(\text{R}_{12})_2-\text{R}_{13}-\text{A}-$  gebunden enthält ganz oder teilweise umsetzt und die noch freien Isocyanatgruppen mit einem aliphatischen  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -Alkohol oder  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -Amin reagieren lässt, wobei die Reste A,  $\text{R}_{12}$  und  $\text{R}_{13}$  die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

55. Verfahren zur Herstellung des polymeren Trägermaterials nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymeren mit wiederkehrenden Strukturelementen mindestens eines Monomeren, welches eine Hydroxylgruppe oder eine Primär- oder Sekundär-Amingruppe als funktionelle Gruppe gebunden enthält

A) in einem ersten Schritt mit einem eine Brückengruppe Q bildenden Diisocyanat in einem inerten organischen Lösungsmittel ganz oder teilweise umsetzt und das Produkt in einem zweiten Schritt mit einem Diphosphin, das an einem Cyclopentadienylrest 2 tertiäre Phosphingruppen in den 1, 2 - Stellungen gebunden enthält, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $\text{CHR}_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist, und am anderen Cyclopentadienylrest eine Silylengruppe  $-\text{Si}(\text{R}_{12})_2-\text{R}_{13}-\text{A}-$  gebunden enthält ganz oder teilweise umsetzt und die noch freien Isocyanatgruppen mit einem aliphatischen  $\text{C}_2-\text{C}_{24}$ -Diol oder  $\text{C}_2-\text{C}_{24}$ -Diamin vernetzt.

56. Verfahren zur Herstellung des polymeren Trägermaterials nach Anspruch 55 dadurch gekennzeichnet, dass 0,01 bis 10 Molprozent der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen vernetzt werden.

57. Festes anorganisches Trägermaterial nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass es an der Oberfläche gebundene Ferrocenyldiphosphinliganden der Formel XIII aufweist



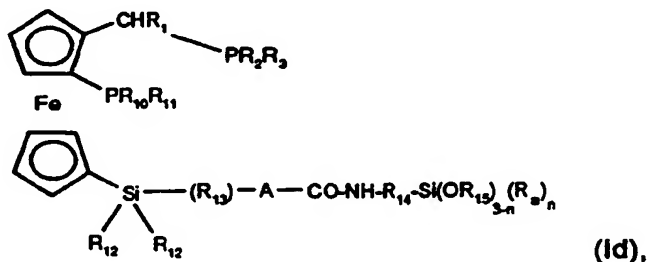
worin  $\text{R}_a$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$ , A und n die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und T ein festes anorganisches Trägermaterial darstellt; wobei



wenn n 0 ist, r für 1, 2 oder 3 steht,  
 wenn n 1 ist, r für 1 oder 2 steht, und  
 wenn n 2 ist, r für 1 steht.

58. Festes anorganisches Trägermaterial T nach Anspruch 57, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Trägermaterial ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Silikaten, Halbmetail- oder Metalloxiden und Gläsern oder Gemischen davon.

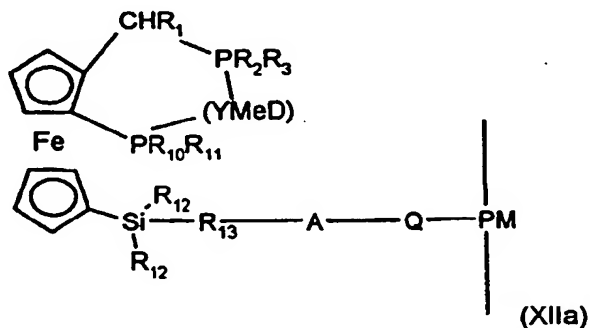
59. Verfahren zur Herstellung eines festen anorganischen Trägermaterials der Formel XIII nach Anspruch 58, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel Id

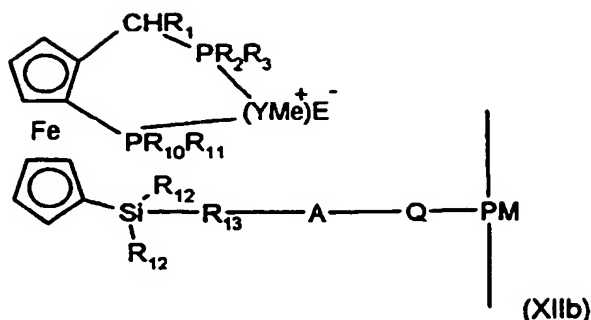


worin  $R_1, R_2, R_3, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, A$  und  $n$  die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem festen anorganischen Trägermaterial T reagieren lässt.

60. Metallkomplexe von Rhodium oder Iridium mit den anorganischen oder organischen polymeren Trägermaterialien nach Anspruch 27, an die Ferrocenyldiphosphine gebunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass in den 1, 2 - Stellungen des einen Cyclopentadienylrings tertiäre Phosphingruppen gebunden sind, von denen eine direkt und die andere über eine Gruppe  $CHR_1$  am Cyclopentadienylring gebunden ist und am anderen Cyclopentadienylrest eine Silylengruppe  $-Si(R_{12})_2R_{13}-A-$  über das Si-Atom gebunden ist, die das eine Ende einer organischen Brückengruppe bildet und an deren anderem Ende der anorganische oder polymere organische Träger über die Gruppe A direkt oder über eine zusätzliche weitere Gruppe gebunden ist, wobei die Reste A,  $R_{12}$  und  $R_{13}$  die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

61. Metallkomplexe von Rhodium oder Iridium mit dem polymeren organischen Material der Formel XIIa oder XIIb nach Anspruch 28,

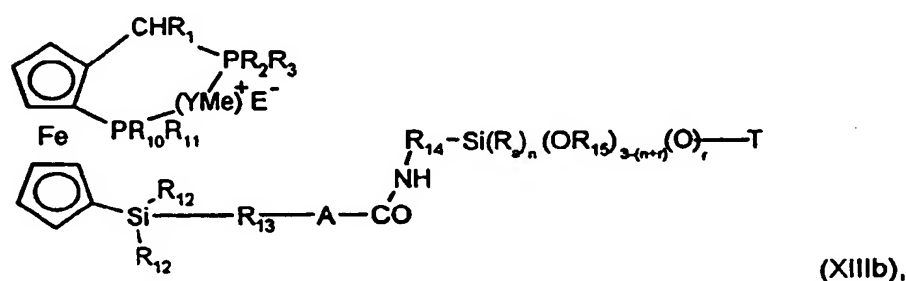
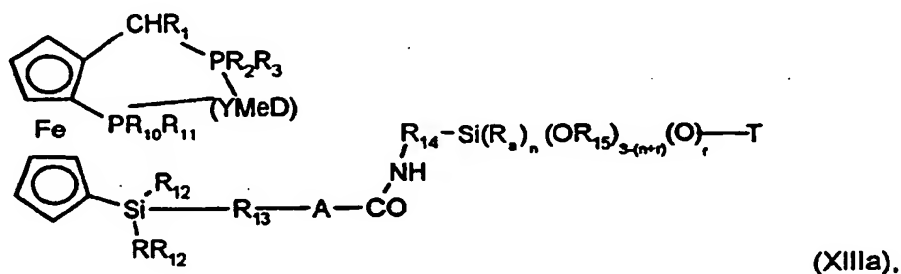




worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $Q$ ,  $PM$ ,  $Y$ ,  $Me$ ,  $D$  und  $E^-$  die in Anspruch 1 und Anspruch 22 angegebenen Bedeutungen haben.

62. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen nach Anspruch 61, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel XI mit einer Metallverbindung der Formel  $[M(Y)D]_2$  oder  $M(Y)_2^+ E^-$  umsetzt, worin  $M$  Rhodium oder Iridium bedeutet und  $Y$ ,  $D$  und  $E^-$  die in Anspruch 22 angegebenen Bedeutungen haben.

63. Rhodium- oder Iridiumkomplexe der Formel XIIIa und XIIIb des festen anorganischen Trägermaterials der Formel XIII nach Anspruch 57



worin die Reste  $A$ ,  $R_s$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  und  $R_{15}$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben;  $Y$ ,  $Me$ ,  $D$ ,  $E^-$ ,  $r$ ,  $n$  und  $T$  die in den Ansprüchen 56, 57 und 59 angegebenen Bedeutungen haben.

64. Verwendung der Metallkomplexe von Rhodium oder Iridium nach Anspruch 60 als heterogene oder homogene Katalysatoren zur asymmetrischen Hydrierung von prochiralen Verbindungen mit Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-/Heteroatomdoppelbindungen.

65. Verwendung der Metallkomplexe nach Anspruch 64 zur Hydrierung unsymmetrischer Ketimine.

66. Verfahren zur asymmetrischen Hydrierung von Verbindungen mit Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatomdoppelbindung, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $80^\circ\text{C}$  und in einem Wasserstoffdruck von  $10^5$  bis  $2 \times 10^7$  Pa in Gegenwart katalytischer Mengen eines oder mehrerer Verbindungs-mässiger Metallkomplexe der Formel XIIIa, XIIIb, XIIIa und XIIIb nach Anspruch 61 oder Anspruch 63 umsetzt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 96 81 0094

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	EP-A-0 612 758 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument *	1,22,27, 64-66	C07F17/02 C07B31/00 C01B33/20 C08F112/08
D,A	EP-A-0 564 406 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument *	1,22,27, 64-66	C08F110/00 C08F120/10 C08F136/08 C08F136/06
A	BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 13, Nr. 6, 1992, Seiten 588-592, XP000565474 KIM, T.-J. ET AL.: "FUNCTIONALIZED ORGANOMETALLIC LIGAND (1) SYNTHESIS OF SOME FERROCENE DERIVATIVES OF CYCLOHEXYL- AND CYCLOPENTADIENYL-PHOSPHINES" * das ganze Dokument *	1,22,27, 64-66	C08G69/00 C08G18/83 B01J21/00 C07B53/00
E	WO-A-96 16971 (LONZA AG) * das ganze Dokument *	1-66	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07F C01B C07B C08F C08G B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 27.Juni 1996	Prüfer Rinkel, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (12/94) (PM/CO)